

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-182392

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C07C381/00

C08K 5/41

C08L101/12

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 2000-376059

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.12.2000

(72)Inventor : AOSO TOSHIAKI

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION FOR ELECTRON BEAM OR X- RAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance performance in the microfabrication of a semiconductor device using electron beams or X-rays and to provide a positive type resist composition for electron beams or X-rays which satisfies sensitivity, resolution and resist shape to the use of electron beams or X-rays.

SOLUTION: The positive type resist composition for electron beams or X-rays contains (A) a resin having at least one of specified repeating units of formula (III) or (IV) and (B) a compound having a disulfone group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-182392
(P2002-182392A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-コード [*] (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 7 C 381/00		C 0 7 C 381/00	4 H 0 0 6
C 0 8 K 5/41		C 0 8 K 5/41	4 J 0 0 2
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 56 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-376059 (P2000-376059)

(22) 出願日 平成12年12月11日 (2000.12.11)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 育合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 電子線又はX線を使用する半導体素子の微細加工における性能向上を目指すものであり、電子線又はX線の使用に対して感度、解像度とレジスト形状の特性を満足する電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物を提供することである。

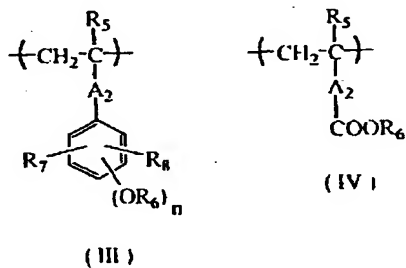
【解決手段】 (A) 一般式 (III) 又は (IV) で表される特定の繰り返し単位を少なくとも1個有する樹脂、及び (B) ジスルホン基を有する化合物を含有する電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式 (III) 又は (IV) で表される繰り返し単位を少なくとも1個有する樹脂、及び

(B) ジスルホン基を有する化合物を含有する電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。

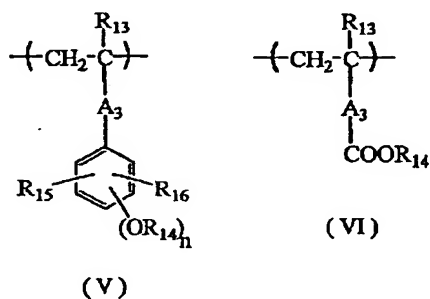
【化1】



式中、 R_5 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $-OR_6$ 及び $-COOR_6$ は酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基を表す。 R_7 及び R_8 は、同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。 A_2 は、単結合、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_9-$ 、 $-CO-O-R_{10}-$ 、 $-CO-N(R_{11})-R_{12}-$ を表す。 R_9 、 R_{10} 、及び R_{12} は、各々独立に、単結合、又はエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレイド構造を有していても良く、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 R_{11} は、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 n は1～3の整数を表す。また複数の R_6 同士、 R_6 と R_7 又は R_8 、または R_7 と R_8 は結合しても良い。

【請求項2】 (A) 成分の樹脂が、更に一般式 (V) 又は (VI) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。

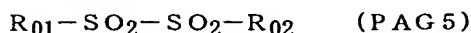
【化2】



式中、 R_{13} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{14} は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアシル基を表し、 $-OR_{14}$ 、 $-COOR_{14}$ として、アルカリ可溶基又は酸に対し実質的に分解性を示さない基を表す。 R_{15} 及び R_{16} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、置換基を有していても良い、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 A_3 は単結合、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_9-$ 、 $-CO-O-R_{10}-$ 、 $-CO-N(R_{11})-R_{12}-$ を表す。

R_9 、 R_{10} 、及び R_{12} は、各々独立に、単結合、又はエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレイド構造を有していても良く、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 R_{11} は、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 n は1～3の整数を表す。また複数の R_{14} 同士、 R_{14} と R_{15} 又は R_{16} 、又は R_{15} と R_{16} が結合しても良い。

【請求項3】 (B) ジスルホン基を有する化合物が一般式 (PAG5) で表される化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。



式 (PAG5) 中、 R_{01} 及び R_{02} は、各々独立に、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す。

【請求項4】 更に (D) 酸拡散抑制剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロソグラフィープロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、電子線、X線等を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものであり、特に電子線等の高エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることができる高感度なポジ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加

工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにリソグラフィーに用いられる露光装置の光源波長は益々短波長化し、現在ではKrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)の実用が進められ、更にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用について研究が進められている。一方、電子線、X線、EUV(13nm)などの高エネルギー線による微細パターン形成が検討されている。特に電子線、X線は次世代以降のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像度、且つ矩形なプロファイル形状を形成し得るポジ型レジストの開発が望まれている。

【0003】電子線リソグラフィーは、加速された電子線がレジスト材料を構成する原子と衝突を起こす過程で化合物にエネルギーを与え、レジスト材料の反応を生じし画像を形成させるものである。一般に電子線レジストの場合、入射する電子が電荷を持ち、レジスト材料を構成する物質の原子核や電子と相互作用を及ぼし合うため、電子線がレジスト膜に入射した際には散乱を生じる(電子の散乱については「THOMPSON, WILLSON, BOWDEN 著 "Introduction to Microlithography" ACS Symposium Series 219, P. 47-63」に記載)。そのため照射部では、レジスト膜表面より基板界面に向け照射部が広がり、ポジ型レジストの場合、逆テーパー形状のパターンプロファイルを形成したり、解像度の低下を起こすなどの問題があった。電子線を高加速化することにより直進性が増大し、電子散乱の影響が少なくなると高解像度で矩形な形状のパターン形成が可能となるが、一方で電子線のレジスト膜に対する透過性が増加し、感度が低下するという問題が生じた。この様に電子線リソグラフィーにおいては、感度と解像度、レジスト形状がトレード・オフの関係にあり、これを如何に両立し得るかが課題であった。

【0004】これらに対するレジスト材料としては、感度を向上させる目的で、主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられ、ポジ型レジストに対しては主成分として、アルカリ可溶性基を酸分解性基で保護した樹脂、酸発生剤から成る化学増幅型組成物が有効に使用されている。

【0005】このような酸分解性基で保護された樹脂としては、例えば、特開昭59-45439公報、特開昭60-3625公報、特開昭62-229242公報、特開昭63-27829公報、特開昭63-36240公報、特開昭63-250642公報、Polym. Eng. Sci., 23巻, 12頁(1983); ACS. Sym. 242巻, 11頁(1984); Semiconductor World 1987年, 11月公報, 91頁; Macromolecules, 21巻, 1475頁(1988); SPIE, 920巻, 42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級または2級炭素(例えばtert-ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステルまたは炭酸エステル化合

物との組合せ系があげられる。

【0006】特開平2-198747号公報にはポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性ヒドロキシル基を全部あるいは部分的にテトラヒドロピラニル基で保護した樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物が開示されている。特開平4-219757号公報には同様にポリ(p-ヒドロキシスチレン)のフェノール性ヒドロキシル基の20~70%がアセタール基で置換された樹脂を含有することを特徴とするフォトレジスト組成物が開示されている。更に特開平5-249682号公報にも同様のアセタール保護された樹脂を用いたフォトレジスト組成物が開示されている。

【0007】また特開平8-123032号公報にはアセタール基で置換された基を含む三元共重合体を用いたフォトレジスト組成物が示されている。更に、特開平5-113667号公報、特開平6-266112号公報、特開平6-289608号公報、特開平7-209868号公報にはヒドロキシスチレンと(メタ)アクリレート共重合体よりなるフォトレジスト組成物が開示されている。

【0008】更に、特開平3-249654号公報にはp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンのポリマーを用いた化学増幅型フォトレジスト組成物や米国特許第4,491,628号公報には酸発生剤としてオニウム塩を用いたレジスト組成物が開示されている。

【0009】また、tert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンと、アセタール基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物を樹脂成分とし、放射線の照射により酸を発生する化合物および有機カルボン酸化合物とを含むポジ型レジスト組成物が特開平8-262721公報、特開平9-6002公報、及び特開平9-22117公報に、tert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換されたポリヒドロキシスチレンと、アセタール基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物を樹脂成分とし、放射線の照射により酸を発生する化合物と有機カルボン酸化合物及びアミン成分とを含有するポジ型レジストが特開平9-6001公報に開示されている。

【0010】また酸発生剤については、特公平8-3635号には有機ハロゲン化合物、特開平2-52348号にはBr、Clが置換した芳香族化合物、特開平4-367864号、特開平4-367865号にはBr、Clが置換したアルキル基、アルコキシ基を有する芳香族化合物、特開平2-150848号、特開平6-199770号にはヨードニウム、スルホニウム化合物、特開平3-87746号にはハロアルカンスルホネート化合物、特開平4-210960号、特開平4-217249号にはジアゾジスルホン化合物、又はジアゾスルホン化合物、特開平4-336454号にはBr、I置換アルキルトリアジン化合物、特開平4-291258号

にはスルホンアミド、スルホンイミド化合物、特開平4-291259号には多価フェノールのスルホン酸化合物、特開平4-291260号、特開平4-291261号、特開平6-202320号にはナフトキノンジアジド-4-スルホネート化合物、特開平5-210239号にはジスルホン化合物、特開平6-236024号にはN-オキシイミドスルホネート化合物、米国特許第5344742号にはベンジルスルホネート化合物等が開示されている。

【0011】但しこれらの化合物の何れの組み合わせにおいても、高加速電圧条件下での電子線照射やX線照射で十分な高感度を得ることは困難であり、且つ感度と解像度、レジスト形状を満足し得るレベルで両立させることは課題となっていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、電子線又はX線を使用する半導体素子の微細加工における性能向上を目指すものであり、電子線又はX線の使用に対して感度、解像度とレジスト形状の特性を満足する電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物を提供することである。更に半導体素子の量産性に適合した高加速電圧の次世代EB照射装置（スルーブット向上を目指した、EBブロック照射機又はEBステッパー（逐次縮小投影照射機））に対応できる、高感度を示す電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物を提供することである。

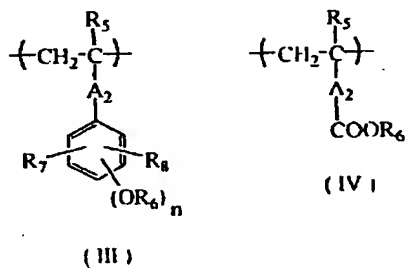
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

【0014】(1) (A) 一般式 (III) 又は (IV) で表される繰り返し単位を少なくとも1個有する樹脂、及び (B) ジスルホン基を有する化合物を含有する電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。

【0015】

【化3】



【0016】式中、 R_5 は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $-\text{OR}_6$ 及び $-\text{COOR}_6$ は酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基を表す。 R_7 及

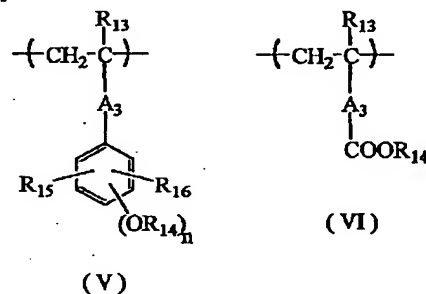
び R_8 は、同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、又は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

【0017】 A_2 は、単結合、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_9-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{10}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{11})-\text{R}_{12}-$ を表す。 R_9 、 R_{10} 、及び R_{12} は、各々独立に、単結合、又はエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレイド構造を有していても良く、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 R_{11} は、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 n は1~3の整数を表す。また複数の R_6 同士、又は R_6 と R_7 又は R_8 が結合しても良い。

【0018】(2) (A) 成分の樹脂が、更に一般式 (V) 又は (VI) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂であることを特徴とする上記(1)に記載の電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。

【0019】

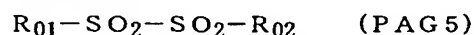
【化4】



【0020】式中、 R_{13} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{14} は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアシル基を表し、 $-\text{OR}_{14}$ 、 $-\text{COOR}_{14}$ として、アルカリ可溶性又は酸に対し実質的に分解性を示さない基を表す。 R_{15} 及び R_{16} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、置換基を有していても良い、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 A_3 は単結合、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_9-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{10}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}(\text{R}_{11})-\text{R}_{12}-$ を表す。 R_9 、 R_{10} 、及び R_{12} は、各々独立に、単結合、又はエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウ

レタン構造もしくはウレイド構造を有しても良く、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。 R_{11} は、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 n は1～3の整数を表す。また複数の R_{14} 同士、 R_{14} と R_{15} 又は R_{16} 、又は R_{15} と R_{16} が結合しても良い。

(3) (B) ジスルホン基を有する化合物が一般式 (PAG5) で表される化合物であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載の電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。



式 (PAG5) 中、 R_{01} 及び R_{02} は、各々独立に、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す。

【0021】(4) 更に (D) 酸拡散抑制剤を含有することを特徴とする前記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の電子線又はX線用ポジ型レジスト組成物。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

【0023】[1] 酸分解性樹脂 ((A) 成分)

本発明の酸分解性樹脂は、一般式 (III) 又は (IV) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂である。一般式 (III) 又は (IV) における各置換基について詳細に説明する。

【0024】 R_5 、 R_7 、 R_8 、 R_{11} のアルキル基としては、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。 R_5 のハロアルキル基としては、例えば炭素数1～4個のハロアルキル基であって、具体的には、ハロメチル基、ハロエチル基、ハロプロピル基、 n -ハロブチル基、 sec -ハロブチル基を好ましく挙げることができる。 R_7 、 R_8 、 R_{11} のシクロアルキル基としては単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個のものであって、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネニル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

【0025】 R_7 、 R_8 、 R_{11} のアリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。このアリール基の芳香環を形成

する炭素原子にオキシ基が1つ以上置換していても良い (例えば1, 2-ナフトキノ-4-イル基、9, 10-アントラキノ-2-イル基等)。 R_7 、 R_8 、 R_{11} のアラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

【0026】 R_7 、 R_8 のアルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。 R_7 、 R_8 のアルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 iso -プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。 R_7 、 R_8 のアシル基としては、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

【0027】また A_2 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} のアルキレン基としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。 A_2 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} のアルケニレン基としては、好ましくはエテニレン基、プロベニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。 A_2 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} のシクロアルキレン基としては、好ましくはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。 A_2 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{12} のアリーレン基としては、好ましくはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

【0028】また複数の R_6 同士、又は R_6 と R_7 又は R_8 が結合して形成した環としては、ベンゾフラン環、ベンゾジオキソノール環、ベンゾピラン環等の構造を構成する酸素原子を含有する4～7員環が挙げられる。

【0029】 OR_6 、 $COOR_6$ で表される酸の作用により分解しアルカリ可溶性を示す基としては、具体的には $-O-C(R_{101})(R_{102})(R_{103})$ 、 $-O-C(R_{101})(R_{102})(OR_{104})$ 、 $-O-COO-C(R_{101})(R_{102})(R_{103})$ 、 $-O-C(R_{105})(R_{106})COO-C(R_{101})(R_{102})(R_{103})$ 、 $-COO-C(R_{101})(R_{102})(R_{103})$ 、 $-COO-C(R_{101})(R_{102})(OR_{104})$ を表し、 $R_{101} \sim R_{103}$ 、 R_{105} 、 R_{106} は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、もしくはアリール基であり、 R_{04} は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。好ましいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニ

ル基、アラルキル基、もしくはアリール基は上記で示したものが挙げられる。またR₁₀₁～R₁₀₄の内の二つが結合して、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環等の4～7員環を形成しても良い。

【0030】これらの基に更に置換してもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、碘素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基、 α -

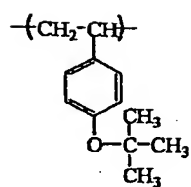
カンファニル基等が挙げられる。ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子で置換されていても良く、また、アミド構造を有していても良い。上記の更なる置換基の中で2つ以上置換している場合、それらのうち2つが結合して環を形成しても良い。また、その環にはオキシ基を含んでいても良い。

【0031】一般式 (III) 又は (IV) で表される繰り返し構造単位の含量は、全ポリマー組成中において5～80モル%、好ましくは10～50モル%、更に好ましくは20～40モル%の範囲で使用される。

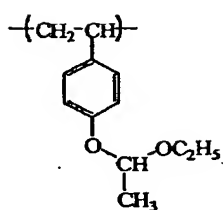
【0032】以下に一般式 (III) 又は (IV) で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0033】

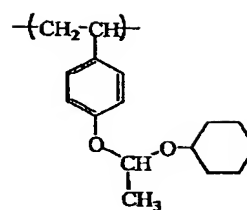
【化5】



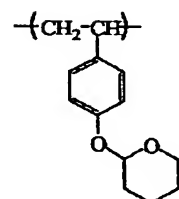
(III-1)



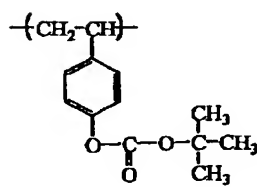
(III-2)



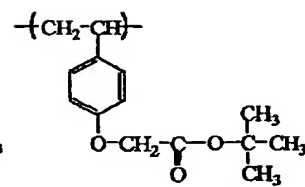
(III-3)



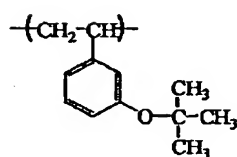
(III-4)



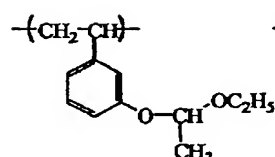
(III-5)



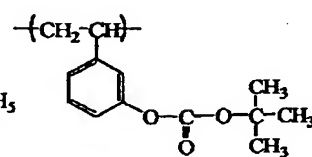
(III-6)



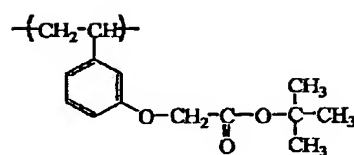
(III-7)



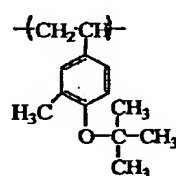
(III-8)



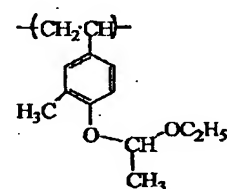
(III-9)



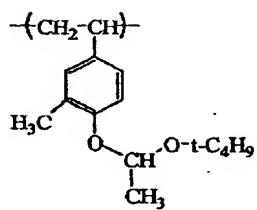
(III-10)



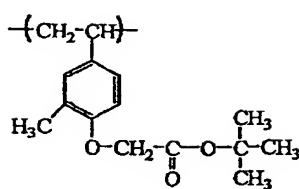
(III-11)



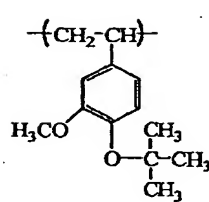
(III-12)



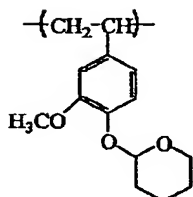
(III-13)



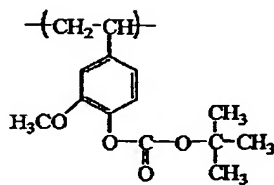
(III-14)



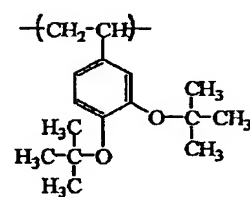
(III-15)



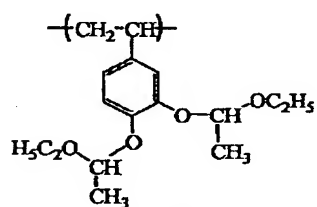
(III-16)



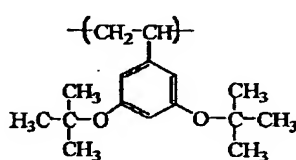
(III-17)



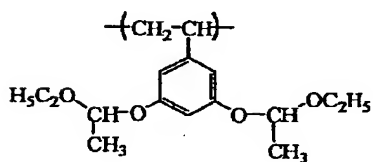
(III-18)



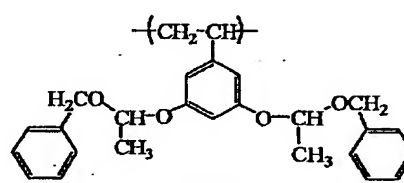
(III-19)



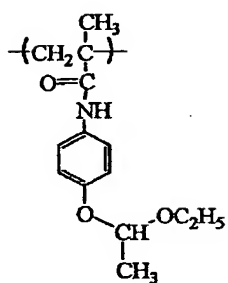
(III-20)



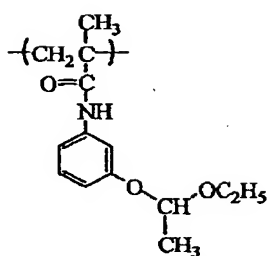
(III-21)



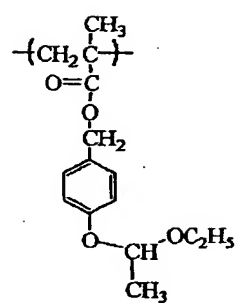
(III-22)



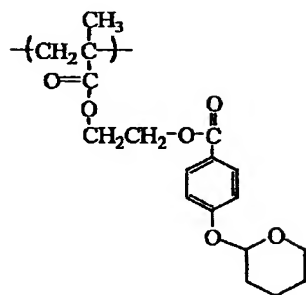
(III-23)



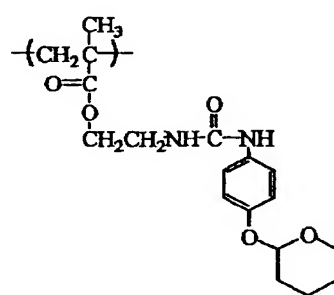
(III-24)



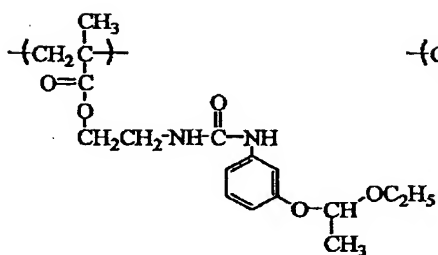
(III-25)



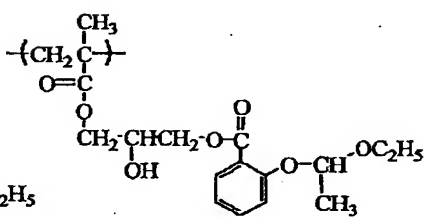
(III-26)



(III-27)



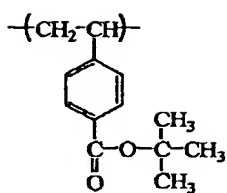
(III-28)



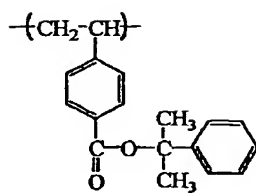
(III-29)

【0036】

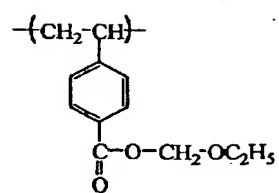
【化8】



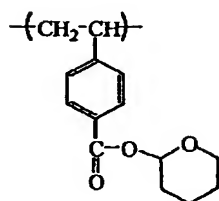
(IV-1)



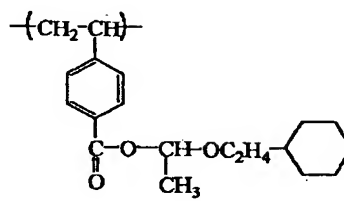
(IV-2)



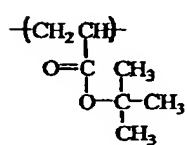
(IV-3)



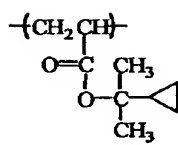
(IV-4)



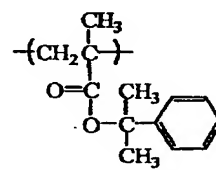
(IV-5)



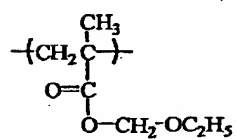
(IV-6)



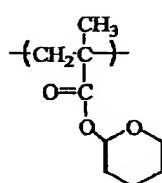
(IV-7)



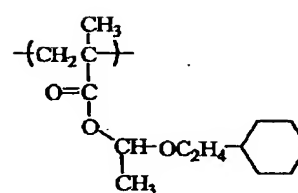
(IV-8)



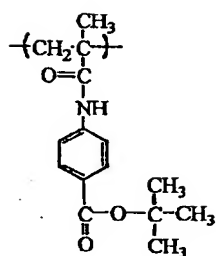
(IV-9)



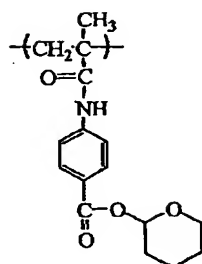
(IV-10)



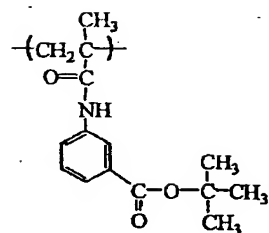
(IV-11)



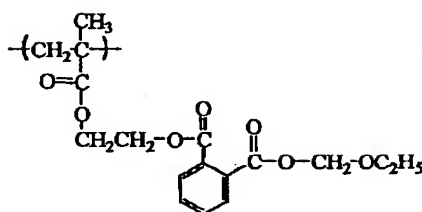
(IV-12)



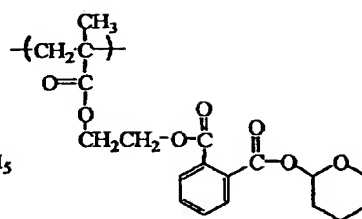
(IV-13)



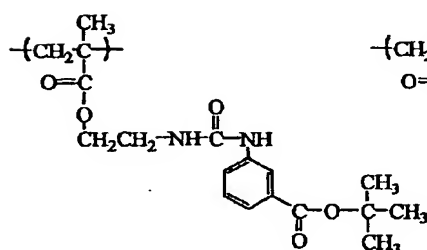
(IV-14)



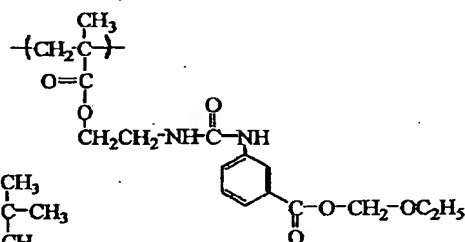
(IV-15)



(IV-16)



(IV-17)

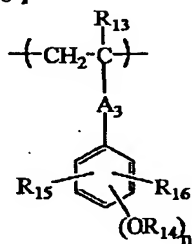


(IV-18)

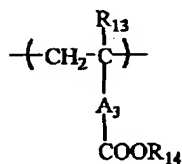
【0038】更に好ましくは一般式 (V) 又は (VI) で示される繰り返し単位を少なくとも一つ有する樹脂である。

【0039】

【化10】



(V)



(VI)

【0040】式中、 R_{13} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 R_{14} は水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基もしくはアシル基を表し、 $-OR_{14}$ 、 $-COOR_{14}$ として、アルカリ可溶基又は酸に対し実質的に分解性を示さない基を表す。

【0041】 R_{15} 及び R_{16} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、又は置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基もしくはアリール基を表す。

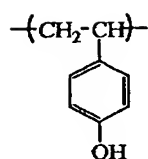
【0042】 A_3 は単結合、置換基を有していても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_9-$ 、 $-CO-O-R_{10}-$ 、 $-CO-N(R_{11})-R_{12}$ を表す。 $R_9 \sim R_{12}$ は前記と同義である。 n は1～3の整数を表す。また複数の R_{14} 同士、 R_{14} と R_{15} 又は R_{16} 、又は R_{15} と R_{16} が結合しても良い。

【0043】一般式 (V) 又は (VI) で表される繰り返し構造単位の含量は、全ポリマー組成中において0～80モル%、好ましくは10～70モル%、更に好ましくは30～60モル%の範囲で使用される。

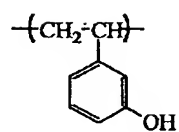
【0044】以下に一般式 (V) ～ (VI) で表される繰り返し構造単位の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0045】

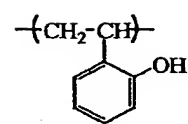
【化11】



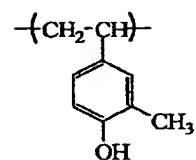
(V-1)



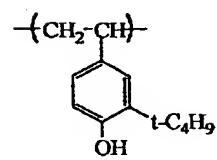
(V-2)



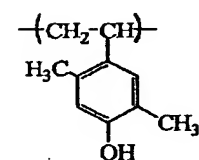
(V-3)



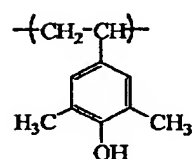
(V-4)



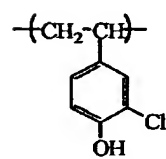
(V-5)



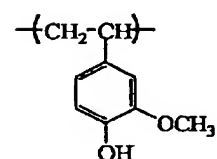
(V-6)



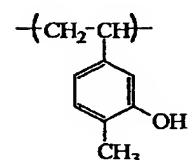
(V-7)



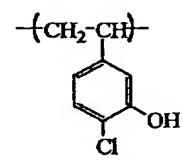
(V-8)



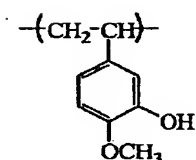
(V-9)



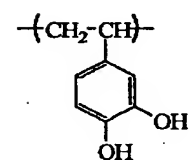
(V-10)



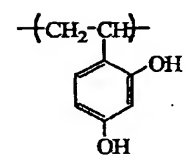
(V-11)



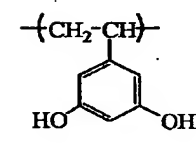
(V-12)



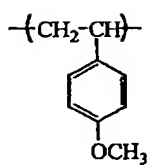
(V-13)



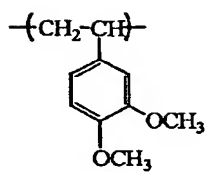
(V-14)



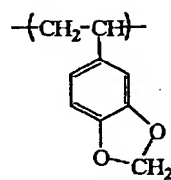
(V-15)



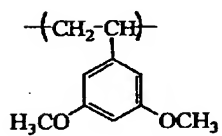
(V-16)



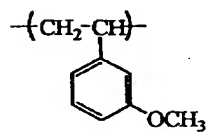
(V-17)



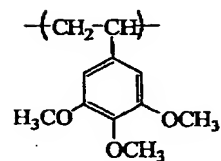
(V-18)



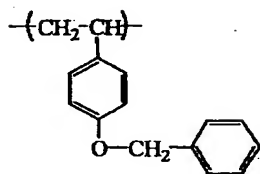
(V-19)



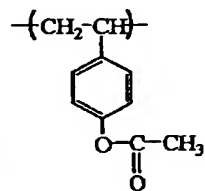
(V-20)



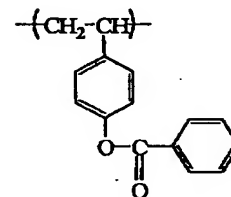
(V-21)



(V-22)



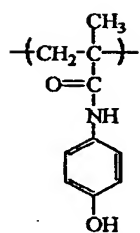
(V-23)



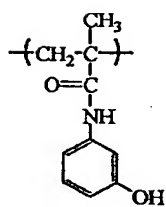
(V-24)

【0047】

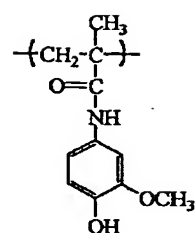
【化13】



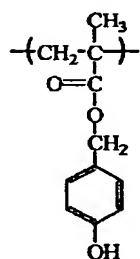
(V-25)



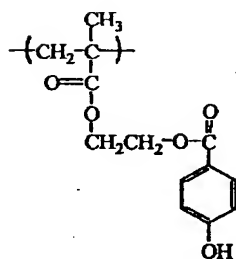
(V-26)



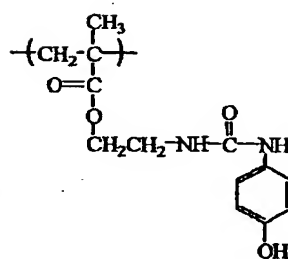
(V-27)



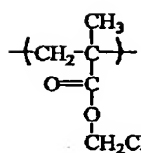
(V-28)



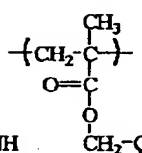
(V-29)



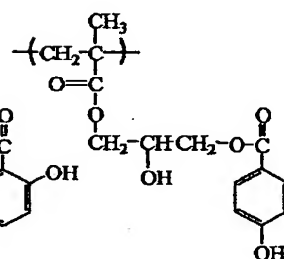
(V-30)



(V-31)



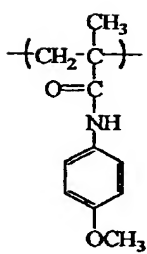
(V-32)



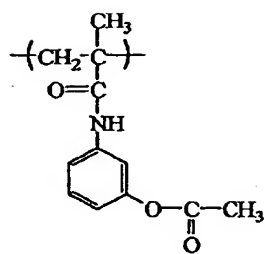
(V-33)

【0048】

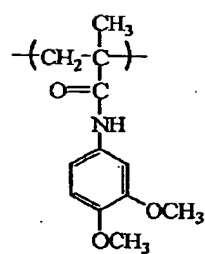
【化14】



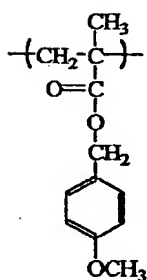
(V-34)



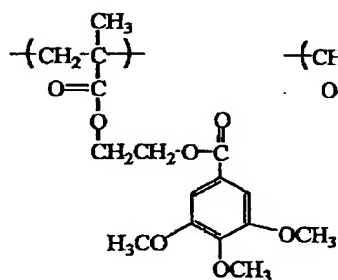
(V-35)



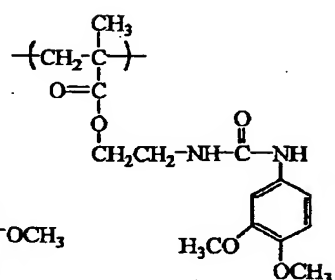
(V-36)



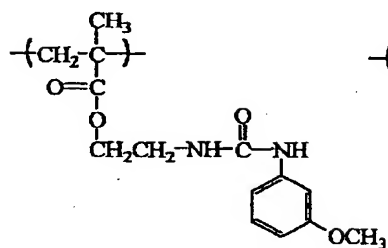
(V-37)



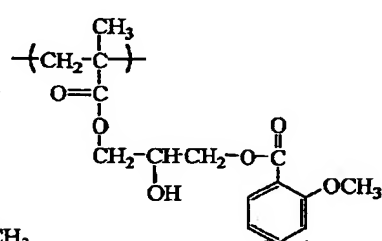
(V-38)



(V-39)



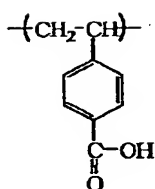
(V-40)



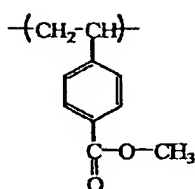
(V-41)

【0049】

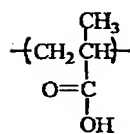
【化15】



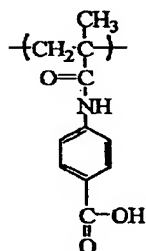
(VI-1)



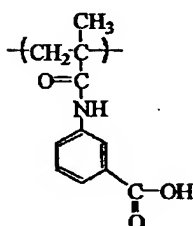
(VI-2)



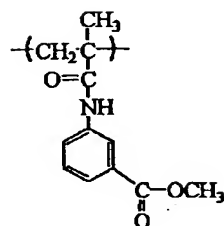
(VI-3)



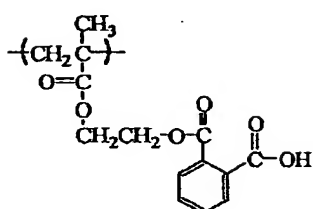
(VI-4)



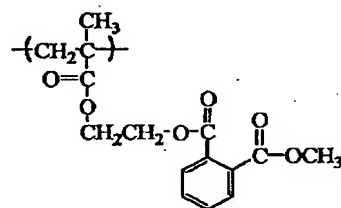
(VI-5)



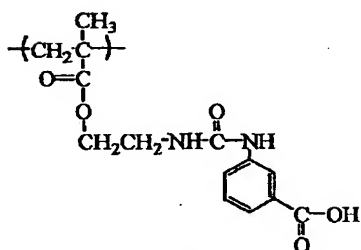
(VI-6)



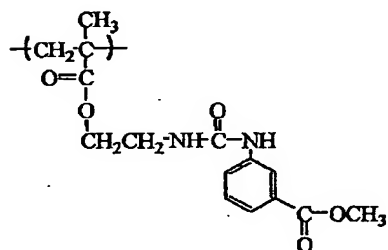
(VI-7)



(VI-8)



(VI-9)



(VI-10)

【0050】上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0051】本発明(A)の樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外にも、更に本発明のポジ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0052】使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0053】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~1

0のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 ι -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 ι -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など)アリールアクリレート(例えばフェニルアクリレートなど)；

【0054】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)メタクリレート(例えば、メチルメタクリレート、

エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど) ;

【0055】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、*N*-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、*N*-アリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、*N*, *N*-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、*N*, *N*-ジアリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基などがある。)、*N*-メチル-*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルアクリルアミド、*N*-2-アセトアミドエチル-*N*-アセチルアクリルアミドなど ;

【0056】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、*N*-アリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、*N*, *N*-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、*N*, *N*-ジアリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチル-*N*-フェニルメタクリルアミド、*N*-エチル-*N*-フェニルメタクリルアミドなど ; アリル化合物、例えば、アリルエステル類(例えば、酢酸アリル、カブロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルな

ど)、アリルオキシエタノールなど ;

【0057】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル(例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど) ;

【0058】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど ;

【0059】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン ;

【0060】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど) ; イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど) ; マレイン酸

あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

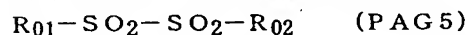
【0061】上記繰返し構造単位を有する本発明の樹脂(A)の好ましい分子量は、重量平均で1,000~500,000であり、更に好ましくは3,000~50,000の範囲で使用される。分子量分布(Mw/Mn)は1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~1.5の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターン側の側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。本発明の樹脂は、常法（例えばラジカル重合）に従って合成できる。

【0062】本発明の樹脂(A)の添加量は組成物の全固形分を基準として、50~99重量%、好ましくは60~98重量%、更に好ましくは65~95重量%の範囲で使用される。

【0063】【2】ジスルホン基を有する化合物((B)成分)

本発明の組成物は、電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物(酸発生剤)としてジスルホン基($-SO_2-SO_2-$)を有する化合物を含有する。

【0064】ジスルホン基を有する化合物として、一般式(PAG5)で表される化合物が好ましい。



式(PAG5)中、 R_{01} 及び R_{02} は、各々独立に、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す。

【0065】 R_{01} 又は R_{02} のアルキル基としては、例えば炭素数1~8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。 R_{01} 又は R_{02} のシクロアルキル基としては単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3~8個のものであって、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げることができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ビネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げることができる。

【0066】 R_{01} 又は R_{02} のアリール基としては、例えば炭素数6~15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9,10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。 R_{01} 又は R_{02} のアラルキル基としては、例えば炭素数7~12個のアラルキル基であつ

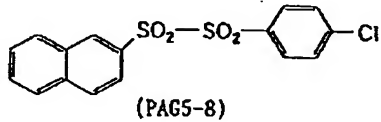
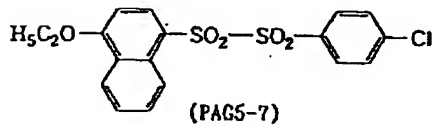
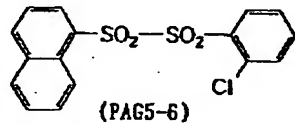
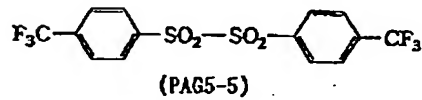
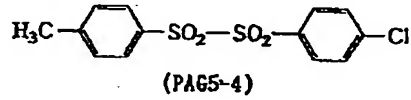
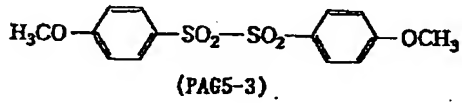
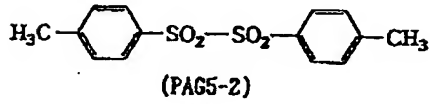
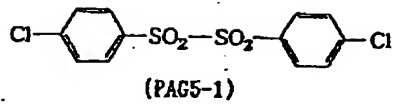
て、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。

【0067】これらの基に更に置換してもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、碘素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基、 α -カンファニル基等が挙げられる。ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子で置換されていても良く、また、アミド構造を有していても良い。上記の更なる置換基の中で2つ以上置換している場合、それらのうち2つが結合して環を形成しても良い。また、その環にはオキシ基を含んでいても良い。

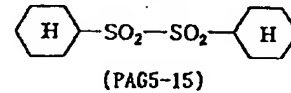
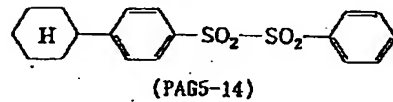
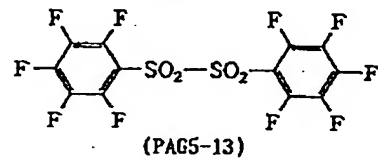
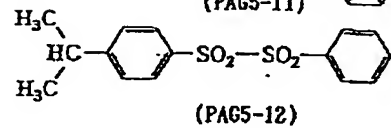
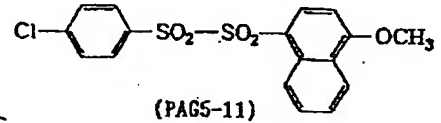
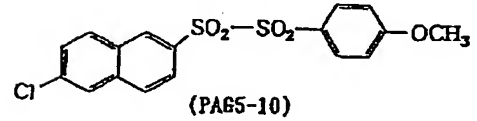
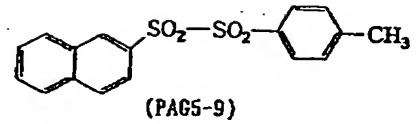
【0068】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0069】

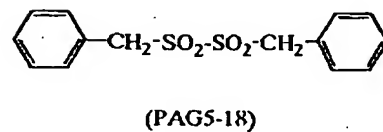
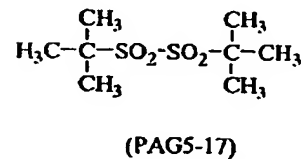
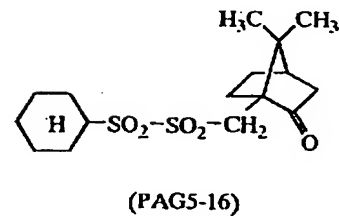
【化16】



【0070】
【化17】



【0071】
【化18】



【0072】(B)成分の化合物の添加量は、本発明の組成物の全固形分を基準として、0.1～20重量%であり、好ましくは0.5から10重量%、更に好ましく

は1~7重量%である。またこれらの化合物は単独で使用しても良く、複数を混合して使用しても良い。

【0073】(B)成分の化合物は公知の方法、例えば、特開平3-289658号、独国特許3804316号に記載の方法で合成できる。市販されているものを使用してもよい。

【0074】[3] 併用してもよい酸発生剤

(B)成分としてのジスルホン基を有する化合物に加えて、電子線又はX線の照射により分解して酸を発生する化合物を添加してもよい。このような電子線又はX線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0075】また、その他の本発明に用いられる電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえばS. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al., *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478

Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. T. Nooka et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0076】また、これらの電子線又はX線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, *J. Imaging Sci.*, 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, *Makromol. Chem.*, 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 3845(1979)、米国特許第

3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

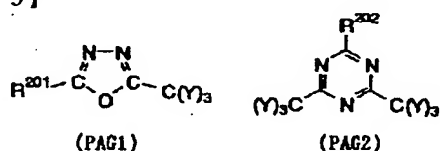
【0077】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0078】上記電子線又はX線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0079】

【化19】

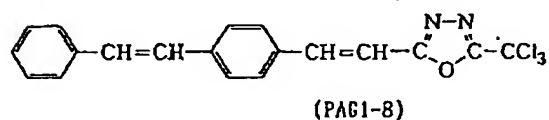
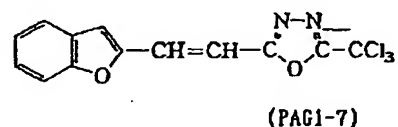
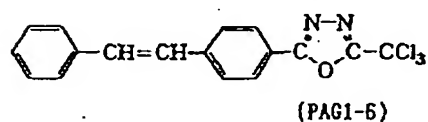
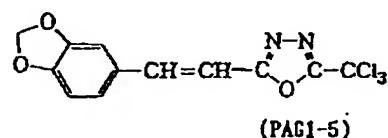
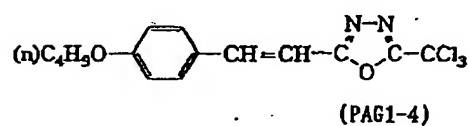
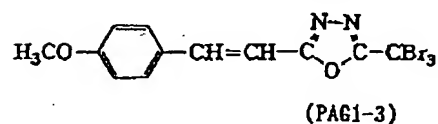
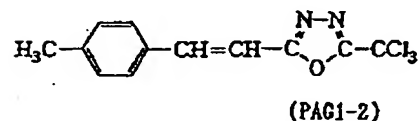
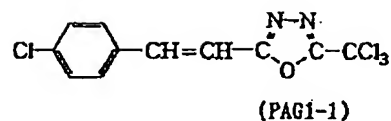


【0080】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃を示す。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

【0081】具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

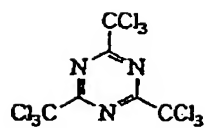
【0082】

【化20】

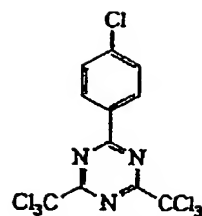


【0083】

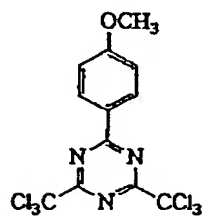
【化21】



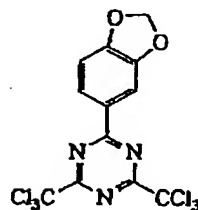
(PAG2-1)



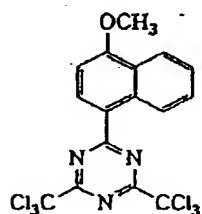
(PAG2-2)



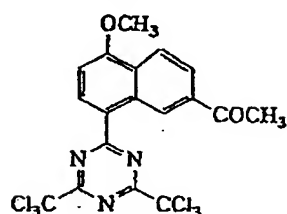
(PAG2-3)



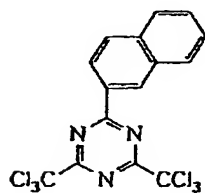
(PAG2-4)



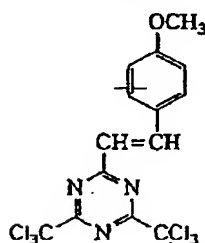
(PAG2-5)



(PAG2-6)



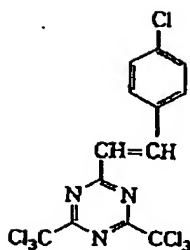
(PAG2-7)



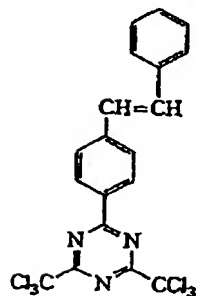
(PAG2-8)

【0084】

【化22】



(PAG2-9)

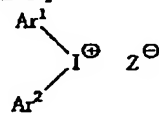


(PAG2-10)

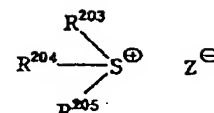
【0085】(2) 下記的一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0086】

【化23】



(PAG3)



(PAG4)

【0087】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0088】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい

置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、シクロアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、メルカプト基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシキカルボニル基である。

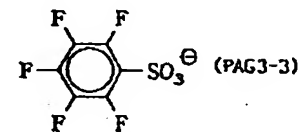
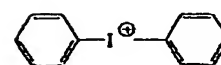
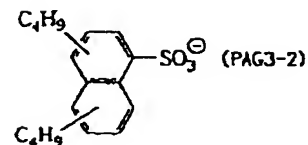
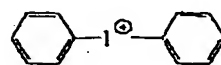
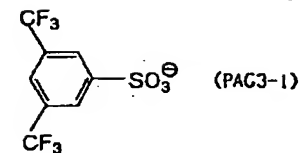
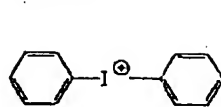
【0089】Z⁻はアニオンを表し、具体的には置換基を有していても良いアルキルスルホン酸、シクロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸（例えば置換基を有していても良いベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸）等の各アニオンが挙げられる。

【0090】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0091】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

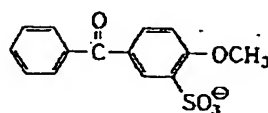
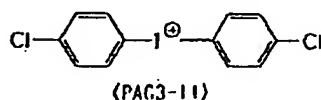
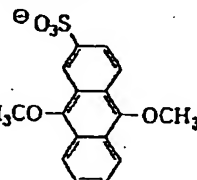
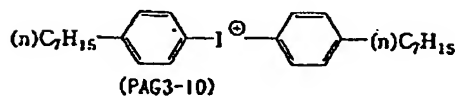
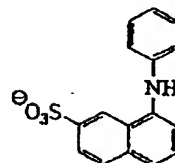
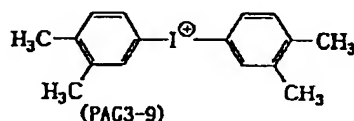
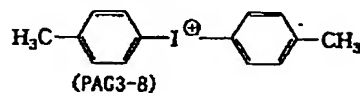
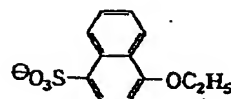
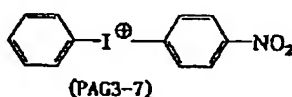
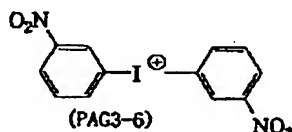
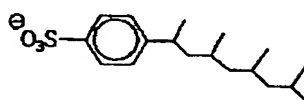
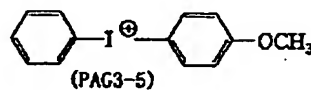
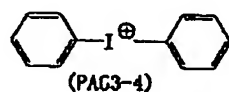
【0092】

【化24】



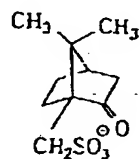
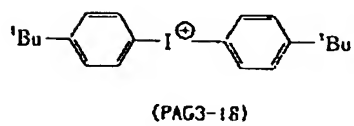
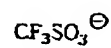
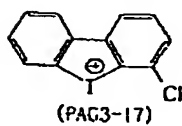
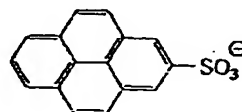
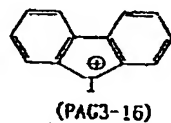
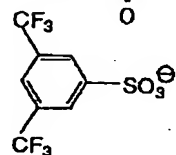
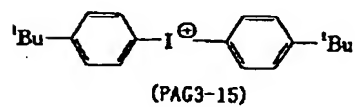
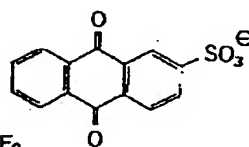
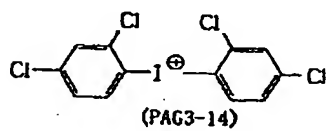
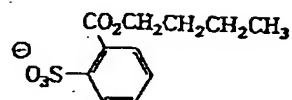
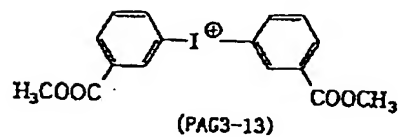
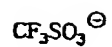
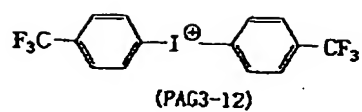
【0093】

【化25】



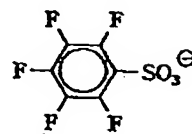
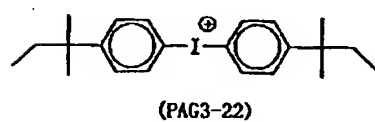
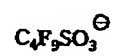
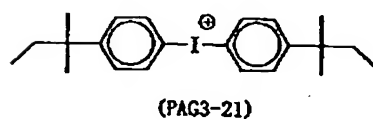
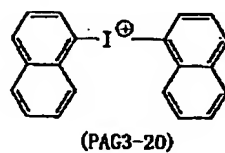
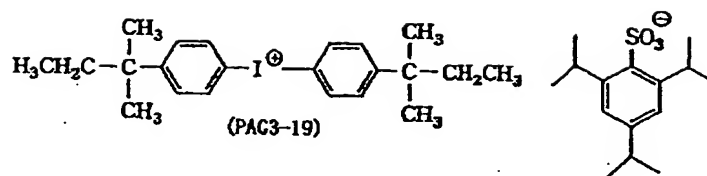
【0094】

【化26】



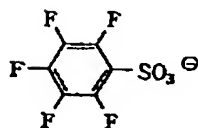
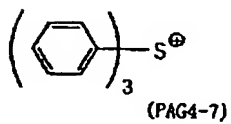
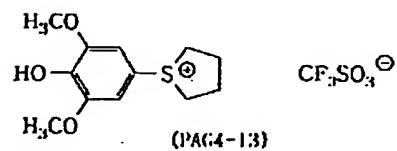
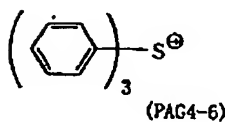
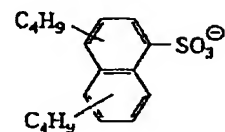
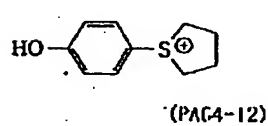
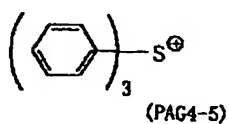
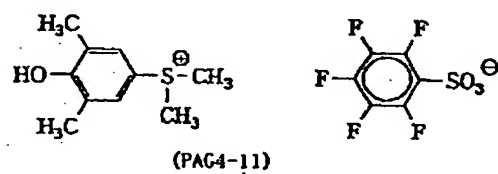
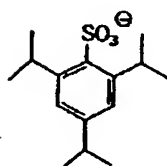
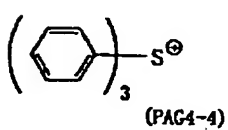
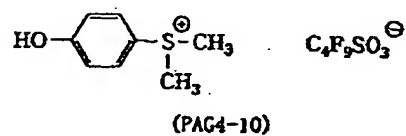
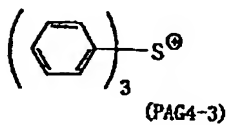
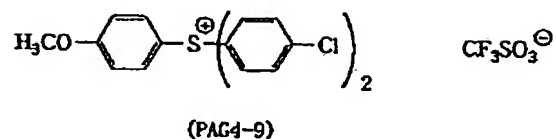
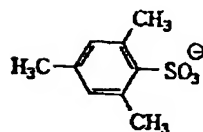
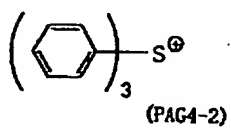
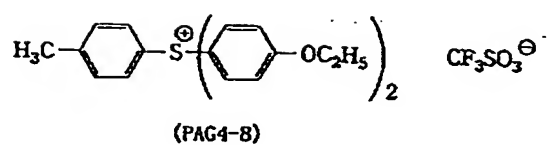
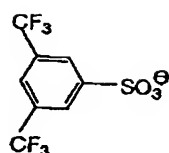
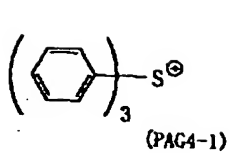
【0095】

【化27】



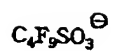
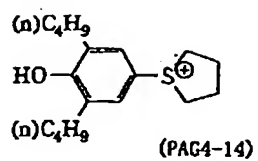
【0096】

【化28】



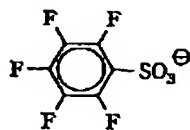
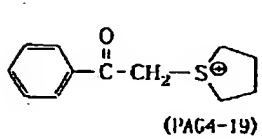
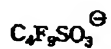
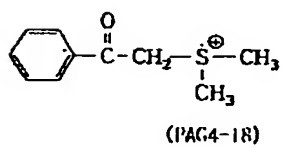
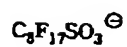
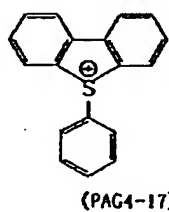
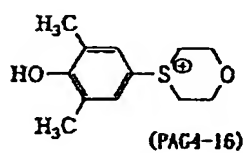
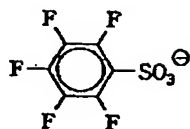
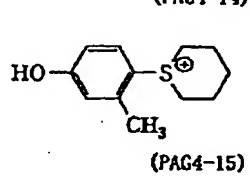
【0098】
【化30】

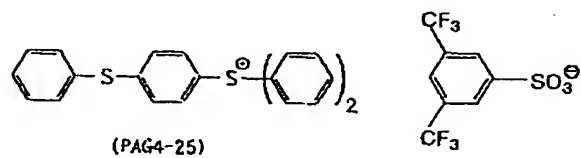
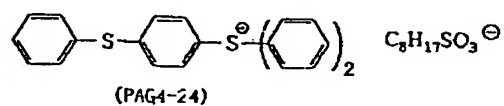
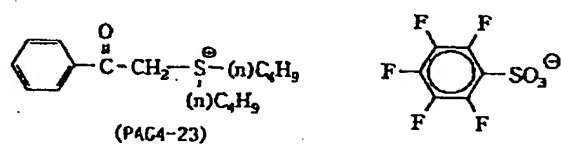
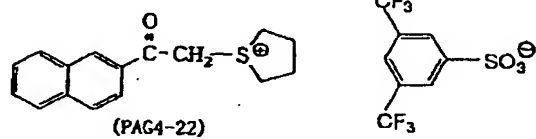
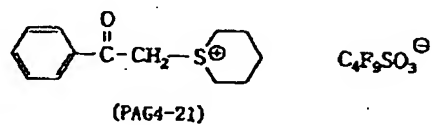
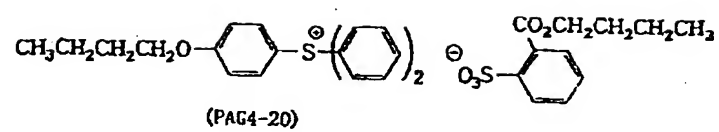
【0097】
【化29】



【0099】

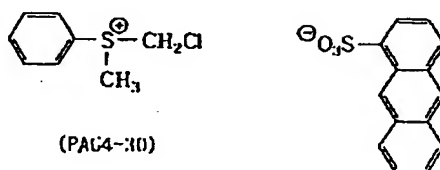
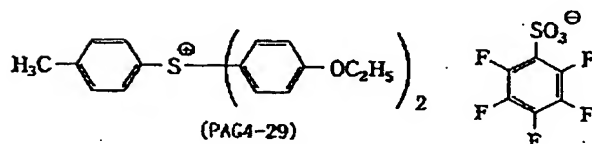
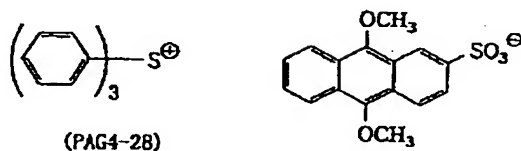
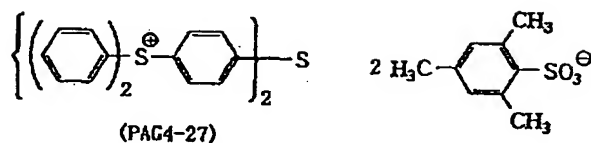
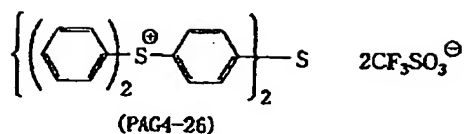
【化31】





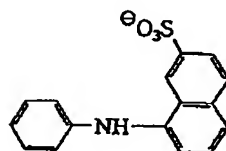
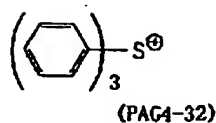
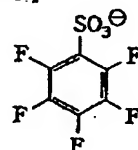
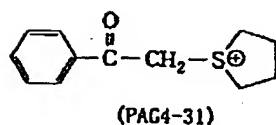
【0100】

【化32】



【0101】

【化33】

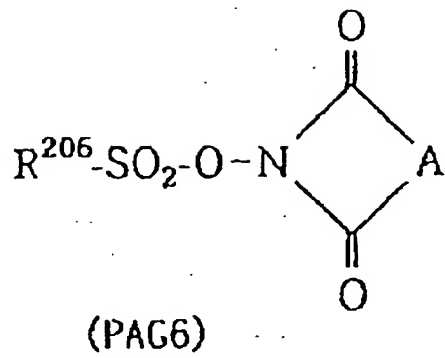


【0102】一般式 (PAG 3)、(PAG 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101331号等に記載の方法により合成することができる。

【0103】(3) 下記一般式 (PAG 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0104】

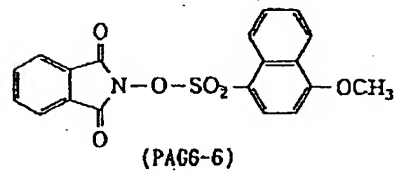
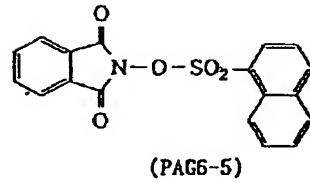
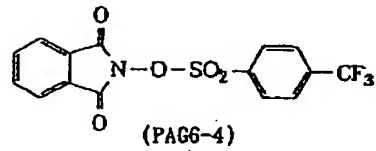
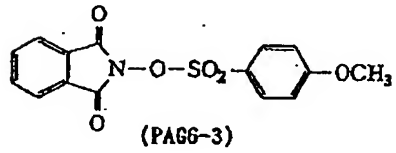
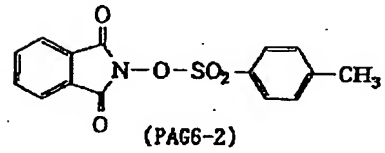
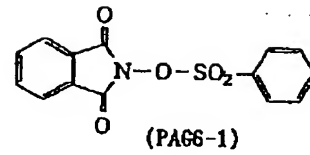
【化34】



【0105】式中、R²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

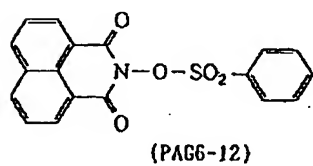
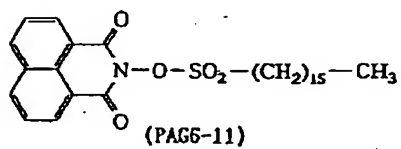
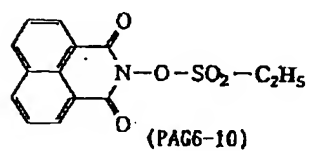
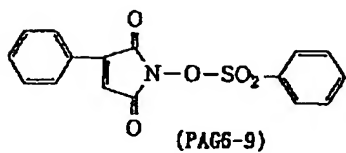
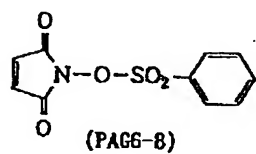
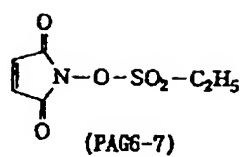
【0106】

【化35】

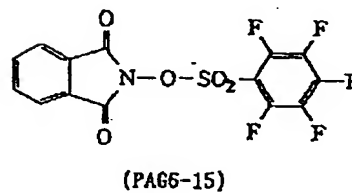
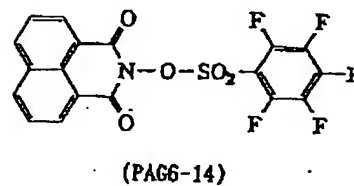
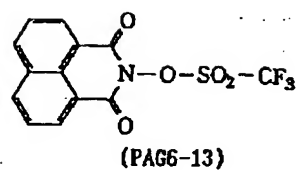


【0107】

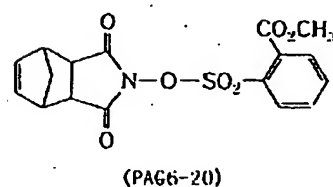
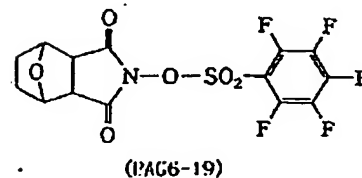
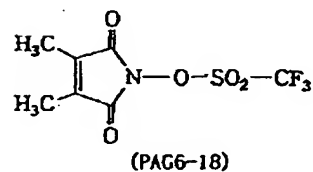
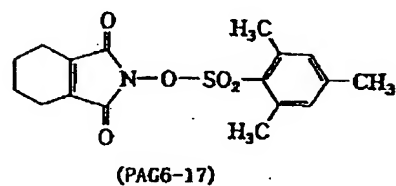
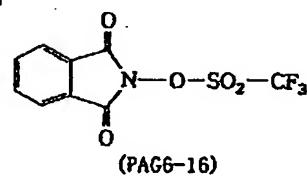
【化36】



【0108】
【化37】



【0109】
【化38】

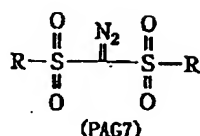


【0110】 (4) 下記一般式 (PAG7) で表される

ジアゾジスルホン誘導体。

【0111】

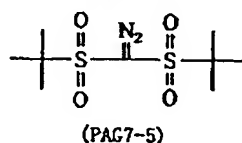
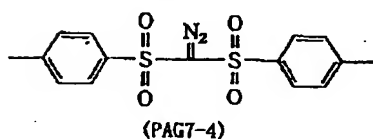
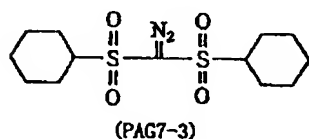
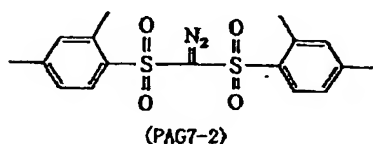
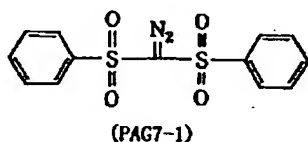
【化39】



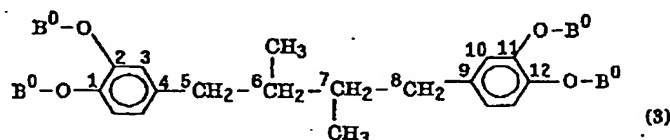
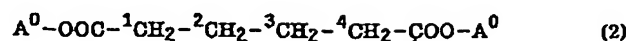
【0112】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換してもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0113】

【化40】



【0114】他の酸発生剤を併用する場合、(B)成分



酸分解性基: -COO-A⁰、-O-B⁰

と他の酸発生剤の添加量の比率は、重量比で、1/1.0~20/1であり、好ましくは1/5~10/1、更に好ましくは1/3~5/1である。

【0115】【4】本発明 (C) の酸の作用により分解する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物
本発明において、(C) の化合物を用いてもよい。本発明 (C) の化合物は、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物である。

【0116】本発明の組成物に配合される好ましい

(C) の化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。より好ましい本発明 (C) の化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明 (C) の化合物である酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、また酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物 (1)、(2) の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物 (3) では結合原子12個である。

【0117】

【化41】

【0118】また、本発明(C)の化合物である酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは300~3,000、更に好ましくは500~2,500である。

【0119】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち —COO—A^0 、 —O—B^0 基を含む基としては、 $\text{—R}^0\text{—COO—A}^0$ 、又は —Ar—O—B^0 で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $\text{—C(R}^0\text{1)(R}^0\text{2)(R}^0\text{3)}$ 、 $\text{—Si(R}^0\text{1)(R}^0\text{2)(R}^0\text{3)}$ もしくは $\text{—C(R}^0\text{4)(R}^0\text{5)—O—R}^0\text{6}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は —CO—O—A^0 基を示す。 $\text{R}^0\text{1}$ 、 $\text{R}^0\text{2}$ 、 $\text{R}^0\text{3}$ 、 $\text{R}^0\text{4}$ 及び $\text{R}^0\text{5}$ は、それぞれ同一でも相異していてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 $\text{R}^0\text{6}$ はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $\text{R}^0\text{1} \sim \text{R}^0\text{3}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $\text{R}^0\text{1} \sim \text{R}^0\text{3}$ 、及び $\text{R}^0\text{4} \sim \text{R}^0\text{6}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 —Ar— は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0120】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・*n*-ブトキシ基・イソブトキシ基・*sec*-ブトキシ基・*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等の

アリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0121】好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

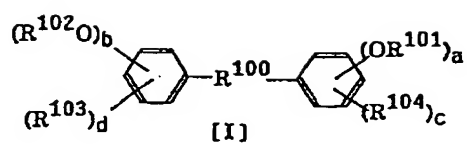
【0122】本発明(C)の化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上にした基、 $\text{—R}^0\text{COO—A}^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物が含まれる。

【0123】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

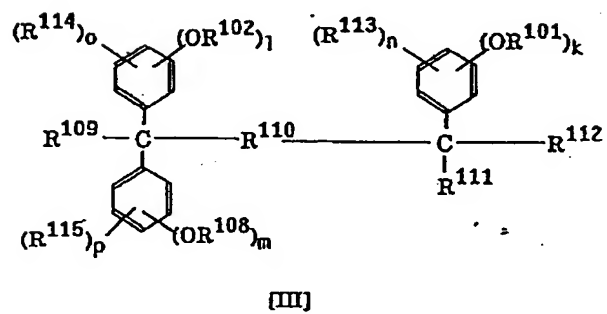
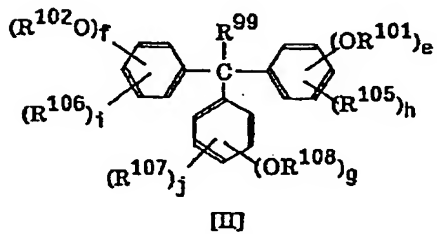
【0124】より具体的には、一般式[I]~[XV]で表される化合物が挙げられる。

【0125】

【化42】

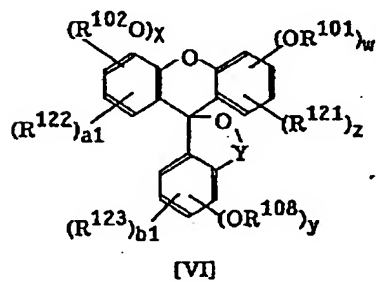
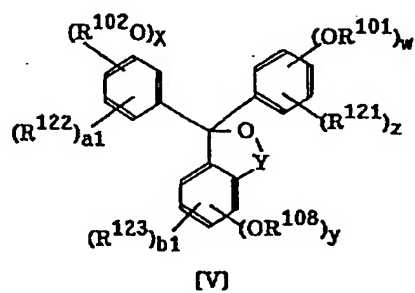
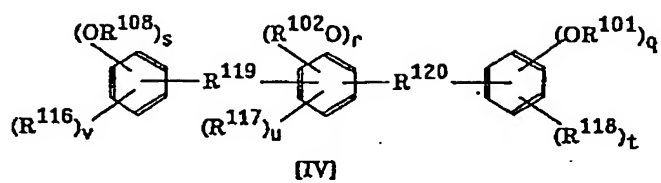


[0126]
[化43]



(35)

特開平14-182392

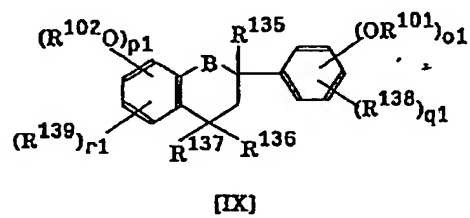
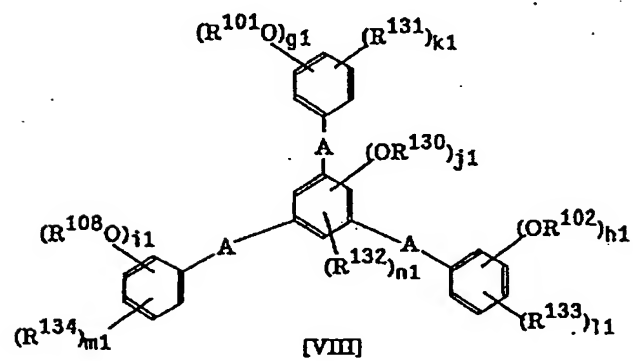
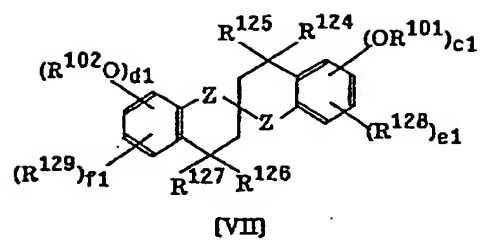


【0127】

【化44】

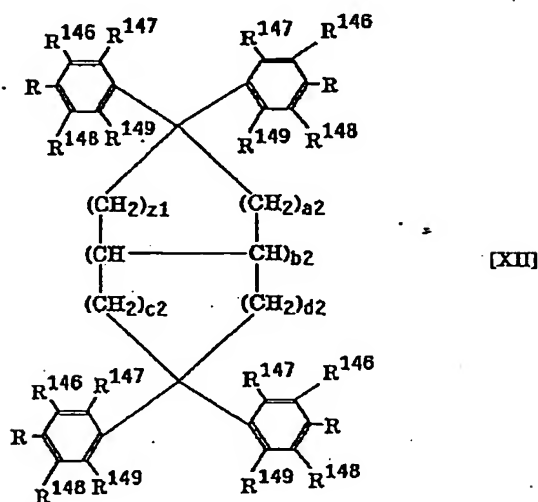
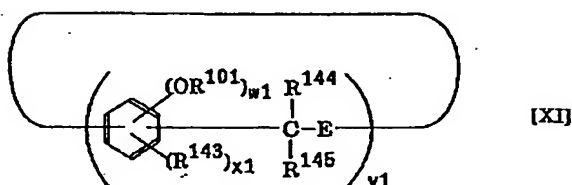
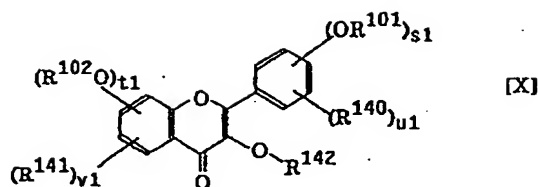
(36)

特開平14-182392



【0128】

【化45】

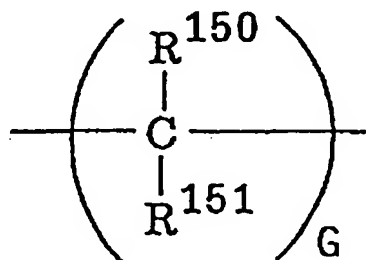


【0129】ここで、
 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{108} 、 R^{130} ：同一でも異なってもよく、水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前記と同じである。

【0130】 R^{100} ： $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHC$ 、 $ONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、もしくは

【0131】

【化46】



【0132】ここで、 $G=2\sim6$ 但し、 $G=2$ の時は

R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、
 R^{150} 、 R^{151} ：同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$ もしくは $-R^{154}-OH$ 、

R^{152} 、 R^{154} ：アルキレン基、

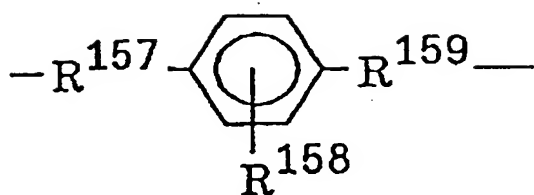
R^{153} ：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、

R^{99} 、 $R^{103}\sim R^{107}$ 、 R^{109} 、 $R^{111}\sim R^{118}$ 、 $R^{121}\sim R^{123}$ 、 $R^{128}\sim R^{129}$ 、 $R^{131}\sim R^{134}$ 、 $R^{138}\sim R^{141}$ 及び R^{143} ：同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、もしくは $-N(R^{155})(R^{156})$ (ここで、 R^{155} 、 R^{156} ：H、アルキル基、もしくはアリール基)

R^{110} ：単結合、アルキレン基、もしくは

【0133】

【化47】



【0134】R¹⁵⁷、R¹⁵⁹：同一でも異なってもよく、単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、もしくはカルボキシル基、

R¹⁵⁸：水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシル基、但し、水酸基が酸分解性基（例えば、 t -ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1- t -ブトキシ-1-エチル基）で置き換ってもよい。

【0135】R¹¹⁹、R¹²⁰：同一でも異なってもよく、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し本願において低級アルキル基とは炭素数1～4のアルキル基を指す、

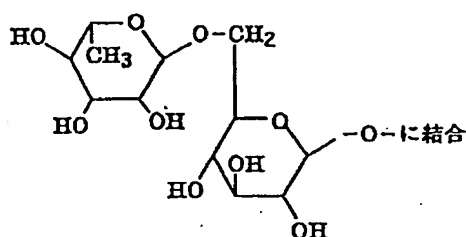
R¹²⁴～R¹²⁷：同一でも異なってもよく、水素原子もしくはアルキル基、

R¹³⁵～R¹³⁷：同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基、

R¹⁴²：水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、もしくは

【0136】

【化48】



【0137】R¹⁴⁴、R¹⁴⁵：同一でも異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、もしくはアリール基、

R¹⁴⁶～R¹⁴⁹：同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくてもよい、

Y： $-CO-$ 、もしくは $-SO_2-$ 、

Z、B：単結合、もしくは $-O-$ 、

A：メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E：単結合、もしくはオキシメチレン基、 $a \sim z$ 、 $al \sim y$

1：複数の時、()内の基は同一又は異なってもよい、

$a \sim q$ 、 s 、 t 、 v 、 $gl \sim il$ 、 $kl \sim ml$ 、 ol 、 ql 、 sl 、 ul ：0もしくは1～5の整数、

r 、 u 、 w 、 x 、 y 、 z 、 $al \sim fl$ 、 pl 、 rl 、 tl 、 $vl \sim xl$ ：0もしくは1～4の整数、

jl 、 nl 、 zl 、 $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$ ：0もしくは1～3の整数、

zl 、 $a2$ 、 $c2$ 、 $d2$ のうち少なくとも1つは1以上、

$y1$ ：3～8の整数、

$(a+b)$ 、 $(e+f+g)$ 、 $(k+l+m)$ 、 $(q+r+s)$ 、 $(w+x+y)$ 、 $(c1+d1)$ 、 $(g1+h1+i1+j1)$ 、 $(ol+p1)$ 、 $(s1+t1) \geq 2$ 、

$(j1+n1) \leq 3$ 、

$(r+u)$ 、 $(w+z)$ 、 $(x+a1)$ 、 $(y+b1)$ 、 $(c1+e1)$ 、 $(d1+f1)$ 、 $(p1+r1)$ 、

$(t1+v1)$ 、 $(x1+w1) \leq 4$ 、但し一般式[V]の場合は $(w+z)$ 、 $(x+a1) \leq 5$ 、

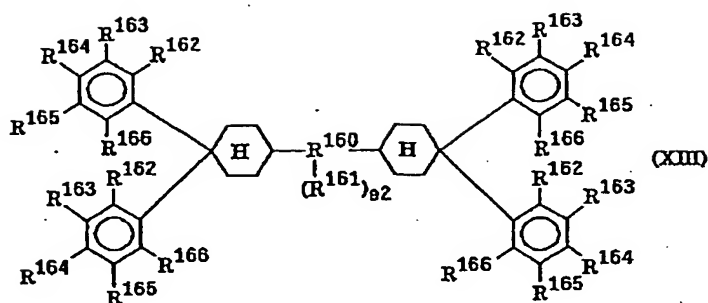
$(a+c)$ 、 $(b+d)$ 、 $(e+h)$ 、 $(f+i)$ 、 $(g+j)$ 、 $(k+n)$ 、 $(l+o)$ 、 $(m+p)$ 、 $(q+t)$ 、 $(s+v)$ 、 $(g1+k1)$ 、 $(h1+l1)$ 、 $(i1+m1)$ 、 $(ol+q1)$ 、 $(s1+u1)$

≤ 5 、

を表す。

【0138】

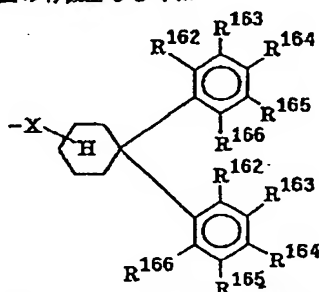
【化49】



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ もしくは $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{array}$

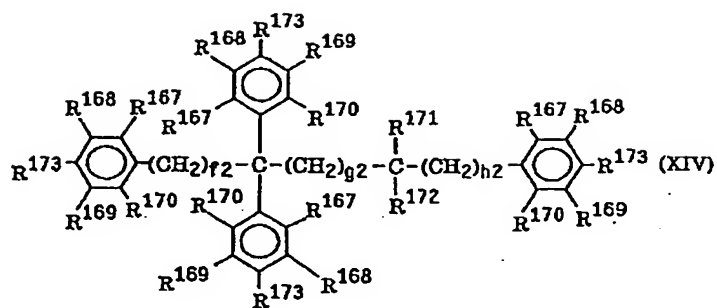
R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

X : 2価の有機基、

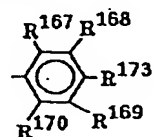
e2 : 0もしくは1、を表わす。



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

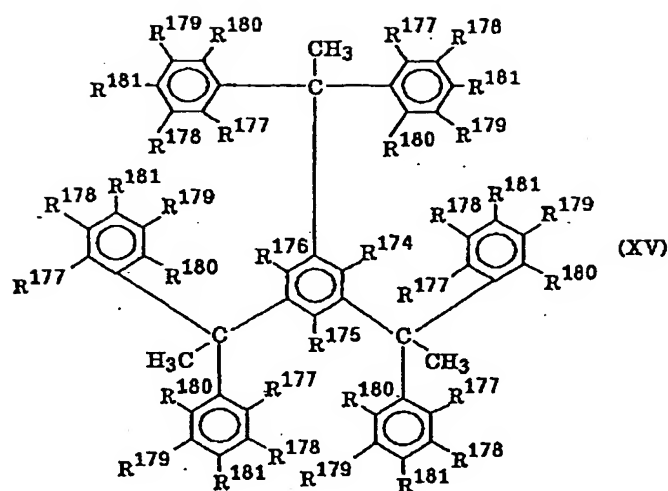
$f2, h2$: 0もしくは1、

$g2$: 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0140】

【化51】



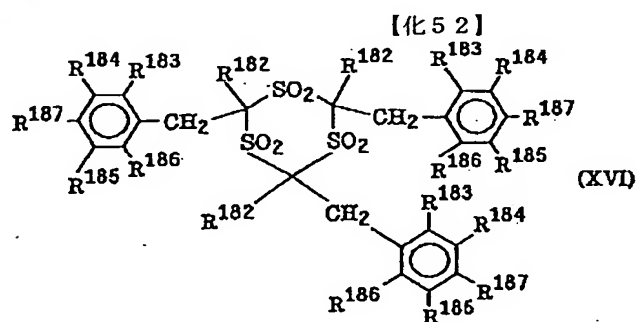
ここで、

$R^{174}-R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

[0141]



ここで、

R^{182} : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなくとも良い、

$R^{183}-R^{186}$: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

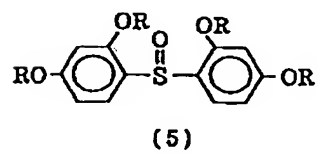
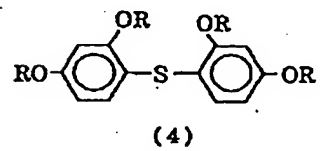
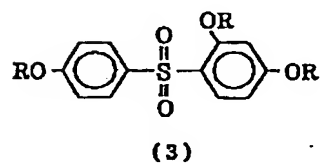
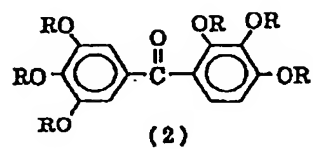
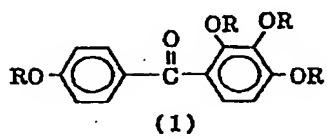
R^{187} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0142】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

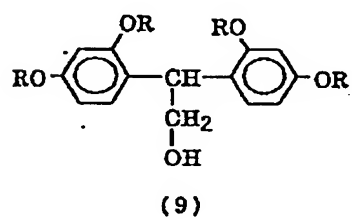
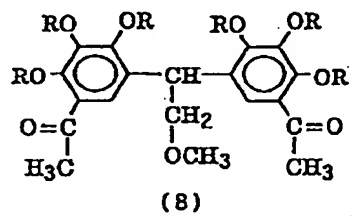
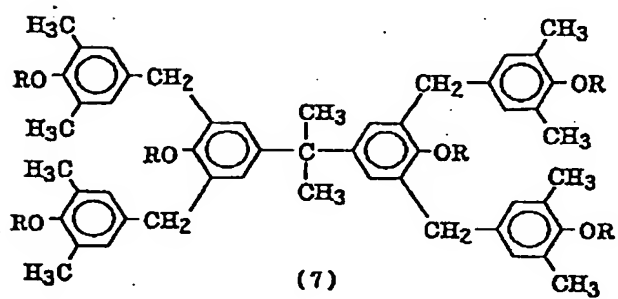
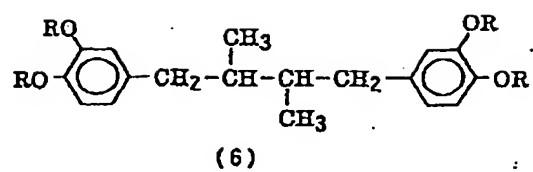
【0143】

【化53】



【0144】

【化54】



【0145】

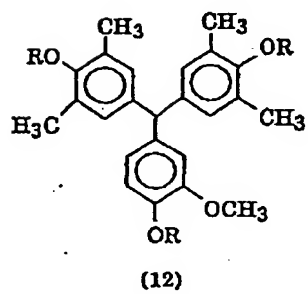
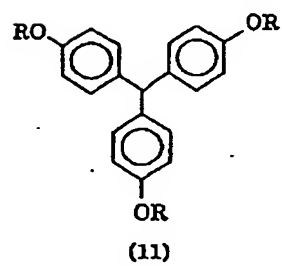
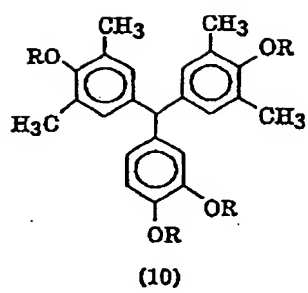
【化55】

(44)

特開平14-182392

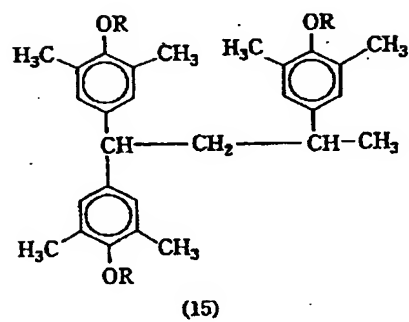
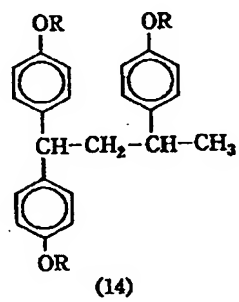
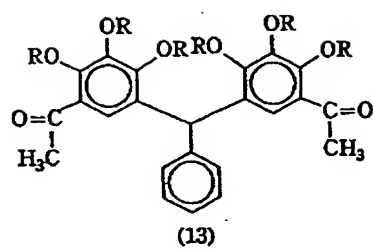
[0146]

[化56]



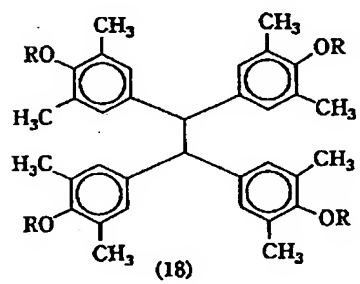
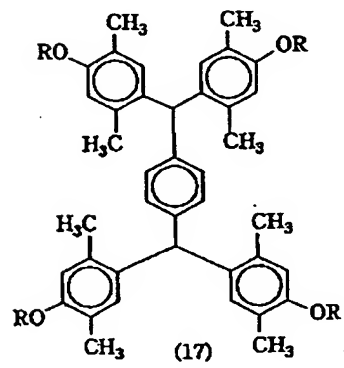
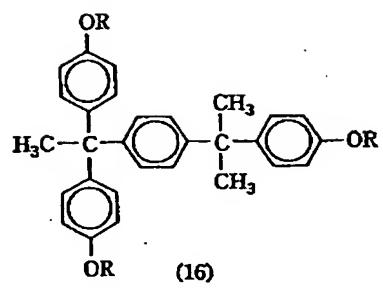
(45)

特開平14-182392



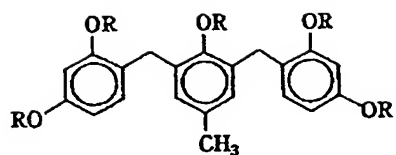
【0147】

【化57】

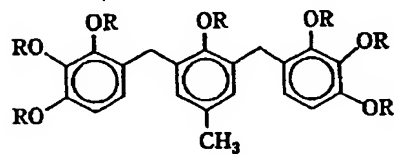


【0148】

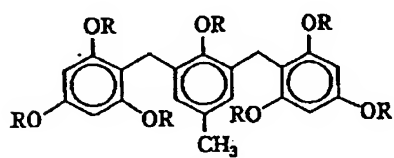
【化58】



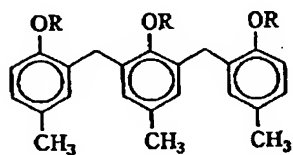
(19)



(20)

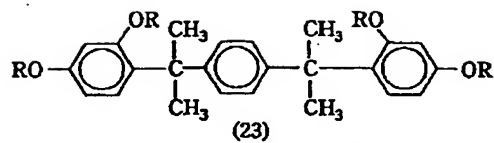


(21)

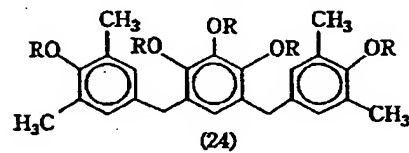


(22)

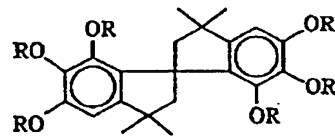
【0149】
【化59】



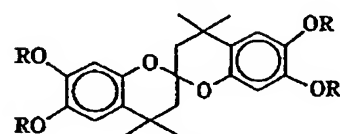
(23)



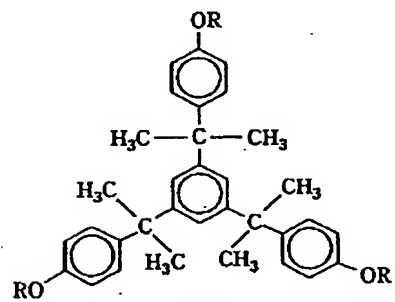
(24)



(25)



(26)

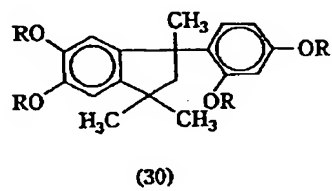
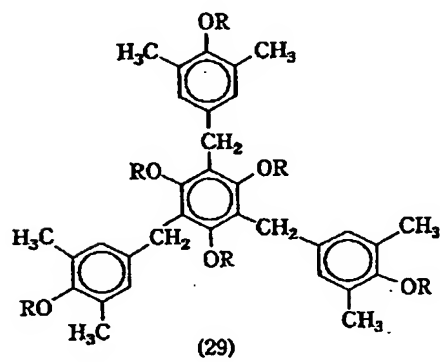
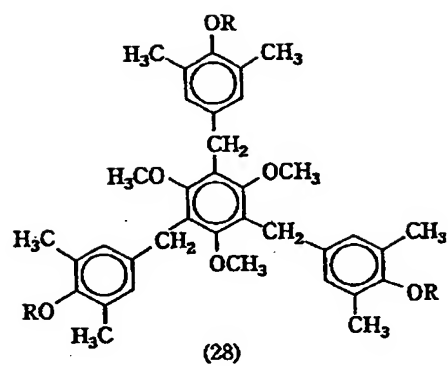


(27)

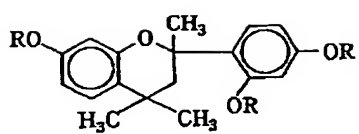
【0150】
【化60】

(48)

特開平14-182392



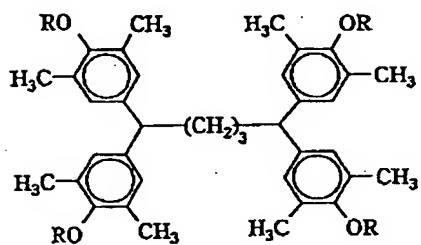
【0151】
【化61】



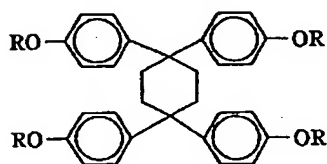
(31)

【0152】

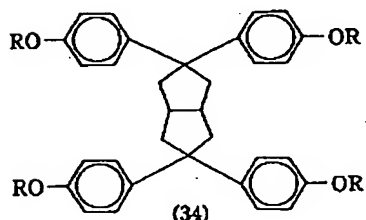
【化62】



(32)



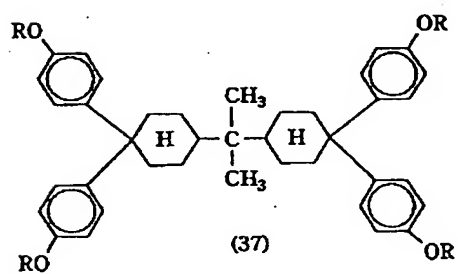
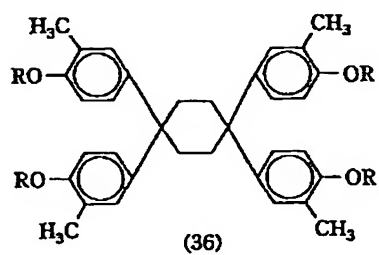
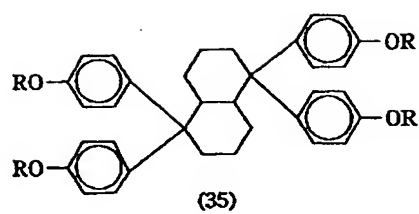
(33)



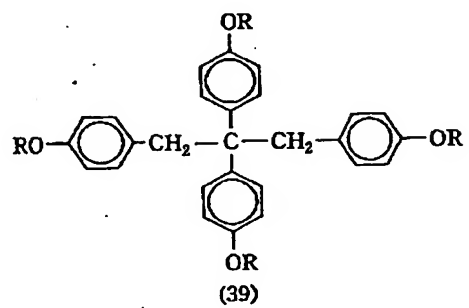
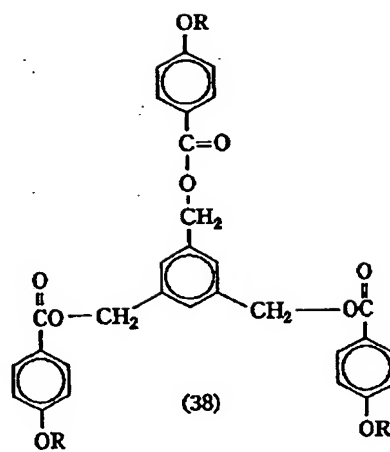
(34)

(50)

特開平14-182392

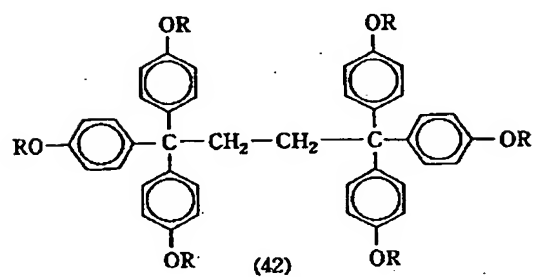
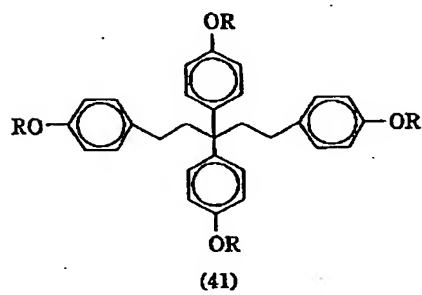
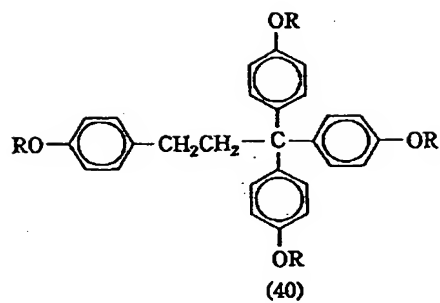


【0153】
【化63】



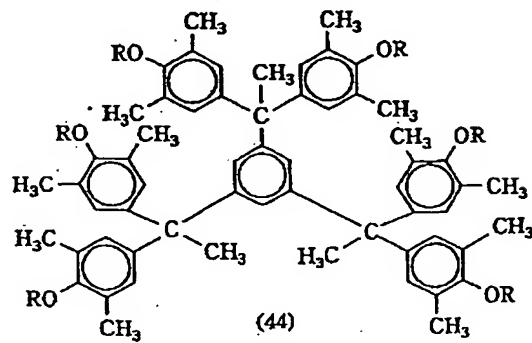
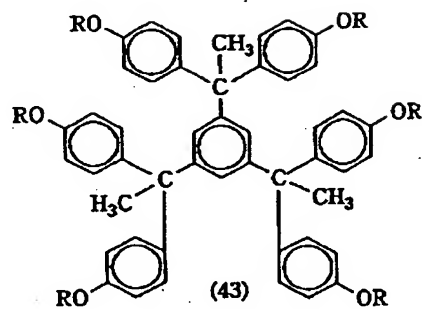
【0154】

【化64】

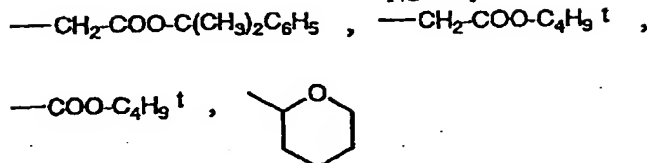


【0155】

【化65】



【0156】化合物(1)～(44)中のRは、水素原子、



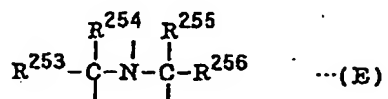
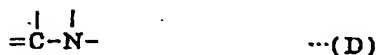
【0158】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくてもよい。

【0159】[5] 酸拡散抑制剤

本発明の組成物には、電子線又はX線の照射後加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には電子線又はX線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、酸拡散抑制剤を添加することが好ましい。酸拡散抑制剤としては、有機塩基性化合物であり、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0160】

【化67】



【0161】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R²⁵¹とR²⁵²は、互いに結合して環を形成してもよい。R²⁵³、R²⁵⁴、R²⁵⁵及びR²⁵⁶は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ま

【0157】

【化66】



しくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0162】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0163】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0164】3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジ

ン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0165】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比) $=2.5 \sim 300$ であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合があります。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0166】[6]本発明の組成物に使用されるその他の成分

(1) 増感剤

本発明の組成物には、電子線又はX線の照射時に酸の発生効率又は発生量を向上させる目的で、増感剤を使用しても良い。このような増感剤としては、電子線又はX線のエネルギーを吸収して2次電子を発生し得る化合物が好ましい。具体的には電子密度の大きい芳香族化合物であり、例えばアルコキシ基、ヒドロキシ基等の電子供与基が置換したベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン等の単環又は多環化合物が挙げられる。

【0167】(2) 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0168】(3) 界面活性剤類

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレ

ンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、

【0169】ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo. 75、No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0170】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量%当たり、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0171】尚、フッ素系及びシリコン系界面活性剤のうち少なくとも1種の界面活性剤が配合されることが好ましい。また、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤が配合されることも好ましい。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ

素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業 (株) 製) もシリコン系界面活性剤として用いることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、0.001~2重量部、好ましくは0.01~1重量部である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。これらの界面活性剤の添加により、レジスト膜の面内均一性が増し、解像力が向上する効果がある。

【0172】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板 (例: シリコン/二酸化シリコン皮膜、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等) 上に、本発明のネガ型フォトリソレジスト組成物を塗布し、次に電子線 (75 keV以上の加速電圧条件下) 又はX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0173】本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0174】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0175】[樹脂 (A-1) の合成] ポリ (p-ヒドロキシスチレン) (VP-8000: 日本曹達 (株) 製) 24.0 g (0.20 モル) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に溶解し、減圧蒸留により脱水した後、エチルビニルエーテル 5.1 g (0.070 モル) と p-トルエンスルホン酸 40 mg を添加して室温下 2 時間撹拌した。反応液に 42 mg のトリエチルアミンを添加し、その後超純水と酢酸エチルを添加して分液し、更に超純水にて洗浄を 3 回行った。有機層部を分液し、減圧留去することにより、酢酸エチルと水分を除去し、本発明の樹脂 (A-1) の PGMEA 30% 溶液を得た。NMR により、樹脂の組成は構造例 (III-2) / (V-1) = 33/67 であることを確認した。また分子量は GPC 測定により、重量平均 (Mw: ポリスチレン標準) で 10,300 であった。

【0176】[樹脂 (A-2) の合成] 4-*t*-ブトキシスチレン 30 g (0.17 モル)、3,4,5-トリメトキシスチレン 5.8 g (0.03 モル)、重合開始剤 2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業 (株) 製; 商品名 V-65) 50 mg を 1-メトキシ-2-プロパノール 80 ml に溶解し、窒素気流及び撹拌下、70℃ に加熱した 1-メトキシ-2-プロパノール 20 ml 中に 2 時間かけて滴下した。2 時間後開始剤 50 mg を追加し、更に 2 時間反応を行った。その後 90℃ に昇温し撹拌を 1 時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水 1 リットルに激しく撹拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を濾過、乾燥後、アセトン 300 ml に溶解し、触媒量の 36% 塩酸を加え、*t*-ブトキシ基の一部を脱保護させた。その後イオン交換水 2 リットル中に、撹拌下投入することにより、白色の樹脂を析出させた。イオン交換水にて水洗、減圧下で乾燥後、メタノールに溶解しヘキサン中に再沈させることにより、本発明の樹脂 (A-2) 16.7 g を得た。NMR 測定により、樹脂の組成が構造例 (III-1) / (V-1) / (V-21) = 27/58/15 であることを確認した。また分子量は GPC 測定により、重量平均 (Mw: ポリスチレン標準) で 13,500 であった。

【0177】同様に、表 1 に示す樹脂を合成した。

【0178】

【表 1】

表1

樹脂(A)	組成(樹脂中の構造単位とモル比)	分子量
(A-3)	(III-8)/(V-2)=25/75	10,800
(A-4)	(III-2)/(V-1)/(V-18)=28/59/13	11,700
(A-5)	(III-4)/(V-1)/ヒニフレン=24/58/18	12,500
(A-6)	(III-5)/(V-1)/(V-23)=22/68/10	10,200
(A-7)	(III-6)/(V-1)/(V-21)=23/63/14	12,800
(A-8)	(III-8)/(V-2)/(V-17)=24/61/15	9,800
(A-9)	(IV-1)/(V-9)=28/72	9,200
(A-10)	(IV-6)/(V-1)/スレン=22/60/18	11,900
(A-11)	(IV-10)/(V-1)/(V-21)=25/60/15	13,300
(A-12)	(III-2)/(V-1)/(VI-2)=27/59/14	10,500

【0179】【実施例1～12、及び比較例1及び2】

(1) レジストの塗設

下記表2に示した成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.5gに溶解し、これにトリフェニルイミダゾール0.01gと界面活性剤としてメガファックR08(大日本インキ化学工業(株)製)0.01gを添加して、本発明のレジスト組成物を調整し

表2

	樹脂(A) (g)	シラン化合物(B) (g)	溶解阻止剤 (C) (g)	その他の酸 発生剤 (g)
実施例1	(A-1) (1.30)	(PAG5-2) (0.10)		
実施例2	(A-3) (1.05)	(PAG5-3) (0.10)	(41) (0.25)	
実施例3	(A-4) (1.30)	(PAG5-14) (0.07)		(PAG6-16) (0.03)
実施例4	(A-5) (1.30)	(PAG5-7) (0.10)		
実施例5	(A-7) (1.30)	(PAG5-5) (0.10)		
実施例6	(A-8) (1.30)	(PAG5-12) (0.10)		
実施例7	(A-10) (1.30)	(PAG5-5) (0.07)		(PAG4-7) (0.03)
実施例8	(A-11) (1.30)	(PAG5-2)/(PAG5-15) =1/1 (0.10)		
実施例9	(A-12) (1.30)	(PAG5-9) (0.07)		(PAG7-1) (0.03)
実施例10	(A-7) (1.05)	(PAG5-8) (0.05)	(16) (0.25)	(PAG4-7) (0.05)
比較例1	(A-1) (1.30)	—		(PAG6-16) (0.10)
比較例2	(A-10) (1.30)	—		(PAG4-7) (0.10)

【0181】表2中、溶解阻止剤(16)及び(41)におけるRは、いずれも $-\text{CH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9^t$ である。

【0182】(2) レジストパターンの作成

このレジスト膜に電子線描画装置(加速電圧50KeV)を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ110℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

た。各試料溶液を0.1μmのテフロン(登録商標)フィルターで濾過した後、スピンコーターによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウェハー上に塗布し、110℃、90秒間真空密着型のホットプレート上で加熱乾燥して、膜厚0.3μmのレジスト膜を得た。

【0180】

【表2】

【0183】また、感度は、0.20μmライン(ライン:スペース=1:1)を解像する時の最小照射エネルギーを感度とし、その照射量における限界解像力(ラインとスペースが分離解像)を解像力とした。0.20μmライン(ライン:スペース=1:1)が解像しないものについては限界の解像力を解像力とし、その時の照射エネルギーを感度とした。性能評価結果を表3に示した。

【0184】

【表3】

表3

	感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度(μm)	パターンプロファイル
実施例1	9	0.11	矩形
実施例2	10	0.10	矩形
実施例3	8	0.10	矩形
実施例4	8	0.10	矩形
実施例5	7	0.11	矩形
実施例6	9	0.11	矩形
実施例7	7	0.10	矩形
実施例8	9	0.10	矩形
実施例9	7	0.11	矩形
実施例10	6	0.10	矩形
比較例1	21	0.14	やや逆テーパ
比較例2	14	0.15	やや逆テーパ

【0185】表3の結果より本発明のポジ型レジスト組成物は、比較例に比べ、感度が大きく優れ、解像度、プロフィールも向上することが判る。

【0186】【実施例11～13及び比較例3】上記実施例1、5及び7と、比較例1の組成を用い、上記と同様にして作成したレジスト膜に対し、100KeVの加速電圧の条件で、電子線描画装置を用いて照射を行っ

た。照射後に上記実施例と同様に加熱、現像、リンスを行い、得られたパターンを走査型電子線顕微鏡により観察した。上記実施例と同様に評価した結果を表4に示した。

【0187】

【表4】

表4

	感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像度(μm)	パターンプロファイル
実施例11	14	0.09	矩形
実施例12	10	0.09	矩形
実施例13	11	0.09	矩形
比較例3	30	0.12	やや逆テーパ

【0188】表4の結果より、本発明のポジ型レジスト組成物は、比較例の組成物に対し、高加速電圧での電子線照射においても、良好な感度、解像度、パターンプロフィールを示すことが判る。

【0189】

【発明の効果】本発明の電子線及びX線用ポジ型レジスト組成物により、高加速電圧の条件においても、感度、解像度に優れ、矩形なプロフィールを有するポジ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

G03F 7/004

H01L 21/027

識別記号

503

FI

G03F 7/004

H01L 21/30

テマコード* (参考)

503A

502R

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC05

AC06 AD03 BE00 BE10 BG00

CB08 CB14 CB15 CB16 CB17

CB41 CC20 FA17

4H006 AA01 AA03 AB76 AB92

4J002 BC121 BG021 BG071 BG121

EE037 EJ017 EJ037 EJ047

ER028 EU028 EU048 EU118

EU128 EU138 EU148 EU238

EV067 EV207 EV216 EV217

FD206 FD207 FD208 GP03